UNIVERSITE DE LAUSANNE – FACULTE DES SCIENCES

SYNTHESE ET REACTIVITE DE COMPLEXES PLATINE (II) - CYANOALKYLE

THESE DE DOCTORAT

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

Jacques RENAUD

Chimiste diplômé de l'Université de Lausanne

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck
1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546816_0083

UNIVERSITE DE LAUSANNE – FACULTE DES SCIENCES

SYNTHESE ET REACTIVITE DE COMPLEXES PLATINE (II) - CYANOALKYLE

THESE DE DOCTORAT

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

Jacques RENAUD

Chimiste diplômé de l'Université de Lausanne

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck
1975

Imprimatur

Université de Lausanne
Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de

MM Raymond ROULET, prof.assistant, directeur de thèse,
Dr. Renzo ROS, expert, et Prof. Georges BRUNISHOLZ,
président du jury

le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de

M. Jacques RENAUD, chimiste diplômé de l'Université de Lausanne

intitulée "Synthèse et réactivité de complexes platine(II)-cyanoalkyle"

Lausanne, le 30 juin 1975

pour *Le doyen de la Faculté des Sciences:*
Prof. Georges BRUNISHOLZ, vice-doyen

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

J'exprime à mon directeur de thèse

Monsieur le Professeur
Raymond Roulet

toute ma reconnaissance pour l'intérêt avec lequel il a suivi mon travail et la confiance qu'il a bien voulu me témoigner.

Ma gratitude va également à Monsieur le Professeur Renzo Ros pour ses précieux conseils et sa collaboration dans ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur Georges Brunisholz, directeur de l'Institut de Chimie minérale et analytique, pour les moyens qu'il a mis à ma disposition.

Ce travail a été effectué à l'Institut de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Lausanne de novembre 1971 à mai 1975.

TABLE DES MATIERES

1	INTRODUCTION	7
1.1	La chimie de coordination du platine	7
1.1.1	La structure électronique du platine	
1.1.2	Affinité chimique du platine	8
1.1.3	L'influence et l'effet trans	8
1.1.4	Les réactions de substitution	9
1.1.5	L'isomérisation cis-trans	9
1.1.6	La liaison platine-carbone	11
1.1.7	L'addition oxydative sur le platine(0)	14
1.1.8	La coordination du groupe CN	15
1.1.9	Les complexes cyanoalkylés des métaux de transition	18
1.2	But du travail	20
2	RESULTATS	21
2.1	Synthèse et caractérisation des complexes platine(II)-cyanoalkyle	21
2.1.1	L'addition du chlorocyanométhane à $Pt(PPh_2Me)_4$	21
2.1.2	L'addition du chlorocyanométhane à $Pt(PPh_3)_4$	29
2.1.3	L'addition du 1-bromo-2-cyanoéthane et du 1-bromo-3-cyanopropane à $Pt(PPh_3)_4$	35
2.1.4	L'addition de l'α-chloro-o-cyanotoluène à $Pt(PPh_3)_4$	36
2.1.5	L'addition oxydative à $Pt(AsPh_3)_4$	38

2.2	Synthèse et caractérisation des complexes cationiques platine(II)-cyanoalkyle et dérivés	40
2.2.1	Les dérivés cationiques des cyanoalkyles	40
2.2.2	Les dérivés cationiques de l'o-cyano-benzyle	48
2.2.3	Les réactions de métathèse	53
2.2.4	Les réactions d'insertion de CO dans la liaison σ platine-carbone	56
2.3	Réactions d'addition sur le groupe CN d'un cyanoalkyle	59
2.3.1	La réaction avec les alcools et les thiols	64
2.3.2	La réaction avec les amines	67
2.3.3	La formation d'amides et dérivés	69
2.3.4	Mesures conductimétriques	73
3	DISCUSSION	76
3.1	Les résultats spectroscopiques	76
3.1.1	La constante de couplage $^{1}J(PtP)$	76
3.1.2	Les constantes de couplage $^{2}J(PtCH)$ et $^{3}J(PPtCH)$	85
3.1.3	Les spectres infra-rouge et Raman	86
3.2	Synthèse et réactivité des complexes platine(II)-cyanoalkyle	87
3.3	Les réactions d'isomérisation cis-trans	93
4	RESUME	95

5	PARTIE EXPERIMENTALE	97
5.1	Purifications et synthèses	97
5.1.1	Solvants et produits	97
5.1.2	Complexes	98
5.2	Mesures	105
5.3	Données analytiques	106
6	BIBLIOGRAPHIE	110

1. INTRODUCTION

1.1. La chimie de coordination du platine

Parmi les métaux de transition, le platine occupe une place importante. Il forme des complexes stables avec une grande variété de ligands, et WERNER déjà les utilisa pour élaborer sa théorie de la liaison de coordination. Les degrés d'oxydation les plus fréquents de ce métal sont 0, +II et +IV. Nous allons résumer ici les propriétés essentielles du platine(II), qui constitue l'atome central des différents composés étudiés dans ce travail. Deux livres récents ont été largement consultés [1].

1.1.1. La structure électronique du platine(II)

Dans les métaux de transition, les orbitales nd sont partiellement remplies alors que l'orbitale (n+1)s est généralement pleine. Le platine(II) possède 8 électrons 5d et forme des complexes tétracoordinés de géométrie plane. Des neuf orbitales 5d, 6s et 6p disponibles pour former des liaisons σ avec les orbitales des ligands (que l'on suppose placés sur les axes x et y), seules $5d_{x^2-y^2}$, $6p_x$, $6p_y$ et une combinaison de 6s et $5d_{z^2}$ ont la symétrie requise. Comme l'orbitale $5d_{z^2}$ est perpendiculaire au plan du complexe, son recouvrement est faible et la combinaison $6s-5d_{z^2}$ a un caractère s prédominant. Ainsi selon la terminologie de la théorie de la liaison de valence, les liaisons sont assurées par quatre orbitales hybrides dsp^2. Le métal peut d'autre part former un système d'orbitales moléculaires π avec les orbitales antiliantes vides de certains ligands tels que PR_3 et CN^-.

1.1.2. Affinité chimique du platine

Selon ARHLAND et CHATT [2], on peut classer les métaux en deux groupes : ceux de la classe (a) et ceux de la classe (b). Les métaux de la classe (b), à laquelle appartient le platine, forment plus facilement des composés avec les éléments les plus lourds d'une même colonne du tableau périodique contrairement aux éléments de la classe (a). Ainsi, l'affinité du platine vis-à-vis de ligands qui diffèrent par la nature de l'atome donneur croît selon les séquences N<P, O<S et F<Cl. Selon la théorie HSAB de PEARSON [3a], on peut aussi considérer le platine comme un acide mou. Cette classification, qui s'inspire de celle de CHATT, sépare les ions métalliques en " acides durs " et " acides mous " selon qu'ils préfèrent coordiner une base de Lewis peu polarisable ou bien une base facilement polarisable ayant une faible affinité pour le proton. Cette théorie a été contestée récemment [8]; le caractère d'acide plus ou moins mou du platine dépend d'ailleurs des ligands qui lui sont coordinés. Ainsi on peut également relever le phénomène d'antisymbiose mis en évidence par PEARSON; à savoir que deux ligands de la classe (b) en position trans ont un effet déstabilisateur l'un sur l'autre lorsqu'ils sont fixés sur des atomes métalliques de la classe (b) [3b].

1.1.3. L'influence trans et l'effet trans

Dans un complexe carré du platine(II), un ligand L situé en position trans d'un ligand X aura par l'intermédiaire du métal une influence sur la liaison Pt-X. Le résultat de cette influence peut être observé dans la variation de la longueur de la liaison Pt-X selon la nature du ligand L situé en trans. Les ligands avec un pouvoir donneur élevé et un pouvoir accep-

teur faible ont une *influence trans* importante [4][5]. D'autre part, l'*effet trans* d'un ligand L est l'effet de ce ligand sur la vitesse de la réaction de substitution du groupe X en trans par un ligand Y donné [6]. Aussi l'effet trans a-t-il une origine cinétique, et par là est supposé opérer par la déstabilisation de l'état de transition et non par l'affaiblissement de la liaison Pt-X dans le complexe à l'état fondamental. On distingue habituellement les ligands ayant un effet trans σ et ceux ayant un effet trans π et deux mecanismes ont été proposés pour tenter d'expliquer ce phénomène [7].

1.1.4. Les réactions de substitution

Dans le cas de complexes de type PtL_3X, les réactions de substitution de X par un ligand entrant Y sont caractérisées généralement par un mécanisme associatif. La loi cinétique est de la forme $-d[PtXL_3]/dt = (k_1+k_2[Y])[PtXL_3]$. La substitution se fait par deux voies parallèles : la première (k_1) correspond au déplacement lent du ligand X par le solvant suivi de la substitution rapide du solvant par Y, et la seconde (k_2) est l'attaque directe de $PtXL_3$ par Y en position axiale avec formation d'un intermédiaire ou d'un état de transition pentacoordiné.

1.1.5. L'isomérisation cis-trans

De nombreux complexes du platine(II) ont été isolés sous forme d'isomères cis et trans. L'isomérisation d'une forme à l'autre peut être thermique, photochimique ou peut être catalysée par une trace de ligand L. Dans le cas des comple-

xes du type $PtCl_2(PR_3)_2$, le processus cis→trans est en général endothermique et est accompagné d'une augmentation de l'entropie car l'isomère cis est le plus solvaté.

Jusqu'à une date récente, deux schémas principaux avaient été proposés pour expliquer les mécanismes d'isomérisation des complexes PtX_2L_2, où X est un anion unidenté et L une phosphine : d'une part le mécanisme par double déplacement, dans lequel le catalyseur L' déplace X puis X déplace L [6] [9]; d'autre part un mécanisme de pseudo - rotation qui nécessite la formation d'un intermédiaire pentacoordiné PtX_2L_2L' qui se dissocie ensuite en PtX_2L_2 et L' sans qu'il y ait échange entre L et L' [10]. REDFIELD et NELSON ont proposé une synthèse de ces mécanismes en un schéma général capable de s'appliquer à toutes les isomérisations des complexes de type PtX_2L_2 étudiées jusqu'ici (figure 1-2)[13]

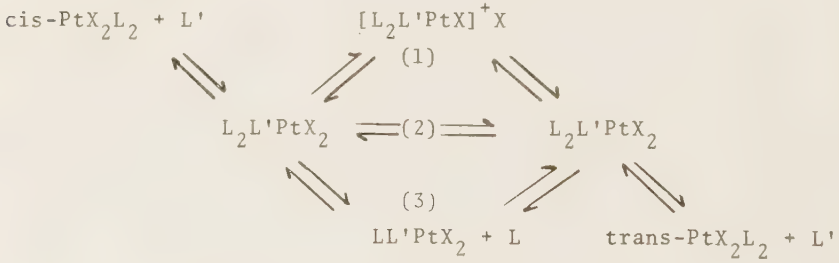


Figure 1-1 : Mécanismes d'isomérisation cis-trans

Selon ce schéma, on peut avoir un déplacement de l'anion (1), un déplacement du ligand neutre (3) et une pseudo-rotation (2). L'importance respective de ces trois mécanismes dépend du métal, du solvant, de L, de X, et du catalyseur L'.

Ces auteurs ont étudié plusieurs cas d'isomérisation de complexes de palladium(II)[11]. Ces complexes sont beaucoup plus labiles que ceux de platine(II) et l'isomérisation spontanée en solution est une voie importante du mécanisme global. Pour le platine, par contre, un seul cas d'isomérisation non catalytique a été reporté jusqu'ici; c'est celui de $PtCl(o\text{-}C_6H_4CH_3)(PEt_3)$ pour lequel un mécanisme d'isomérisation dissociatif a été proposé [12].

1.1.6. La liaison platine-carbone

CHATT et SHAW ont synthétisé les premiers complexes du platine, contenant un groupe alkyle comme ligand, par l'action d'organomagnésiens et d'organolithiens sur des complexes du type $PtX_2(PR_3)_2$ (X = halogénure) [14]. La liaison σ Pt-C ne semble stable que si le complexe possède comme autres ligands des accepteurs π tels que des phosphines et des arsines. Ces derniers abaissent le niveau des orbitales d_{xy} impliquées dans la liaison π. Par ce fait, il y a une différence d'énergie entre les niveaux des orbitales occupées les plus élevées et des orbitales vides les plus basses, plus grande que lorsque les ligands (NH_3, X^-) ne peuvent former que des liaisons de type σ.

La décomposition thermique de ces complexes semble être due à la scission homolytique de la liaison σ Pt-C avec formation irréversible de radicaux organiques. La stabilité thermodynamique dépend des énergies de formation relative des liaisons Pt-C d'une part et C-C ou C-H d'autre part. On a évalué une énergie d'environ 60 kcal./mol pour la liaison σ $Pt\text{-}C_6H_5$ [15a] alors qu'elle est d'environ 80 kcal./mol [44] pour C-C et de 87 kcal./mol pour C-H [54]. Donc la stabilité de la liaison Pt-C doit avoir une origine cinétique.

Ligands capables de liaisons σ seulement (par ex. Cl^-)

Ligands capables de liaisons π dans le plan d_{xy} (par ex. PR_3')

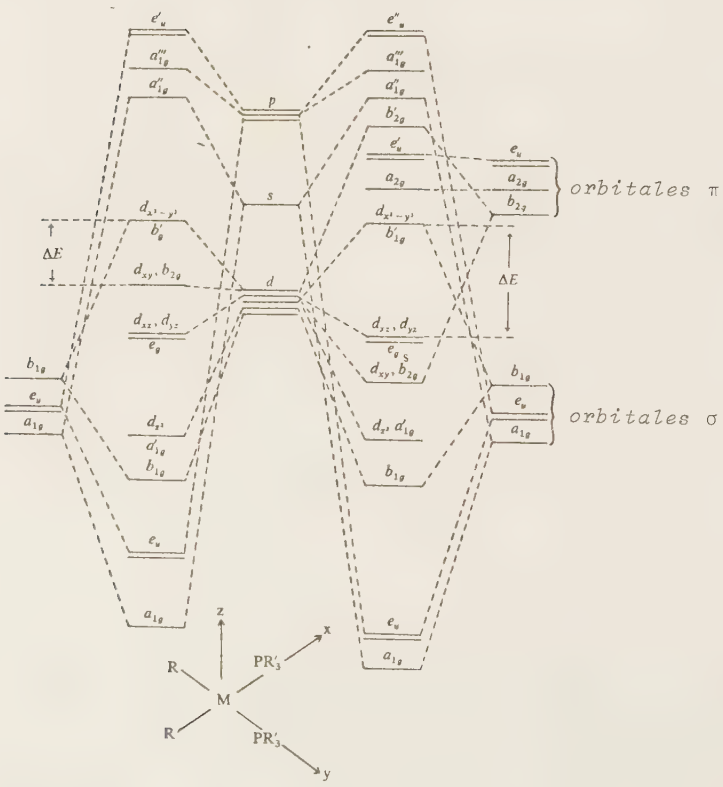


Figure 1-2 : Diagramme des niveaux d'énergie pour un complexe cis-PtR_2L_2

La scission homolytique peut procéder soit par la promotion d'un électron des orbitales Pt-C liantes pleines jusqu'à l'orbitale vide d'énergie la plus basse, ou bien par promotion d'un électron de l'orbitale pleine d'énergie la plus haute vers une orbitale Pt-C antiliante. Dans le cas des complexes carrés quadratiques cis-PtR_2L_2 (M = Pt(II), Pd(II); R = alkyle, aryle), on peut envisager deux diagrammes d'énergie différents suivant que le ligand L est capable ou non de former des liaisons π (dans le plan xy) en plus des liaisons σ avec le métal (figure 1-2).

La valeur de ΔE, c'est-à-dire la différence d'énergie entre l'orbitale pleine la plus haute et l'orbitale vide la plus basse est beaucoup plus grande dans le cas où L est capable de former des liaisons π ($L = PR_3$) que lorsque il en est incapable ($L = Cl^-$). Pour $PtCl_4^{2-}$ et pour trans- $PtCl_2(PBu_3)_2$ ΔE vaut respectivement 25500 et 38000 cm^{-1} [55]. Ceci explique le fait qu'une phosphine stabilise la liaison Pt-C et également la stabilité décroissante de cette liaison selon la séquence Pt(II) > Pd(II) > Ni(II) (ΔE diminue si le numéro atomique diminue).

Les composés dialkylés cis sont plus stables que les trans, ce qui est en accord avec la notion d'antisymbiose de PEARSON (cf. paragraphe 1.1.2.).

Des réactions caractéristiques de ces complexes sont l'insertion de petites molécules dans la liaison Pt-C ainsi que la scission homolytique de cette dernière [16]. Les méthodes de préparation de complexes ayant une liaison platine-carbone sont :

- l'action d'un Grignard ou d'un organolithien sur un halogénocomplexe du platine(II)
- l'addition d'un nucléophile tel qu'un alcool sur la double liaison C=C d'un complexe oléfinique
- l'insertion de monoxide de carbone ou d'un isonitrile dans une liaison Pt-C
- l'insertion d'une oléfine dans une liaison platine-hydrure
- l'addition oxydative d'un halogénure d'alkyle à un complexe du platine(0)

Cette dernière réaction, particulièrement importante en ce qui concerne notre travail, va être examinée plus en détail.

1.1.7. L'addition oxydative sur le platine(0)

Les premiers complexes de platine(0), de type $Pt(PR_3)_4$ ou $Pt(PAr_3)_4$, ont été synthétisés en 1958 par MALATESTA [17]. En solution, ces complexes se dissocient partiellement et sont en équilibre avec des espèces coordinativement insaturées telles que $Pt(PR_3)_3$ et $Pt(PR_3)_2$ qui semblent être responsables de la grande réactivité de ces complexes en solution. Il peuvent additionner de nombreuses molécules telles que des oléfines, le dioxyde de carbone et l'oxygène, sans qu'il y ait changement du degré d'oxydation du platine. Ils peuvent d'autre part donner lieu à des additions oxydatives d'acides, d'halogénures d'alkyles et d'acyles, et d'halogénures métalliques [18].

Quelques études de ces réactions indiquent que l'addition oxydative a lieu selon un mécanisme radicalaire [19]. LAPPERT et ses collaborateurs ont proposé un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire où le platine est au degré

d'oxydation +I. OSBORN et son groupe ont montré qu'il y avait au moins deux mécanismes différents selon le type d'halogénure d'alkyle utilisé; ils ont mis en évidence, dans certains cas du moins, que l'addition oxydative a lieu selon un mécanisme radicalaire en chaîne. Lors de l'addition du 1-bromobutane à PtL_3 (L = PEt_3), les trans-$PtHBrL_2$ et trans-$PtBr_2L_2$ ont été isolés en plus du produit de l'addition oxydative trans-$PtRBrL_2$ (R = n-butyle), ainsi que des produits organiques tels que le n-butane et le but-1-ène. Un modèle détaillé de ces mécanismes n'a pas encore été établi.

1.1.8. La coordination du groupe CN

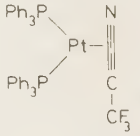
Le platine est lié au groupe CN dans de nombreux composés tels que les cyanocomplexes et les complexes avec des nitriles et isonitriles. Ces deux derniers types nous intéressent particulièrement, dans la mesure où la coordination au métal devrait augmenter la réactivité d'un groupe CN. En chimie organique, un groupe nitrile peut donner lieu à de nombreuses réactions [20]. Les réactions principales sont basées sur le caractère électrophile du carbone d'un groupe CN alors que l'azote peut fonctionner comme accepteur de protons :

1) l'hydrolyse conduit aux amides et aux acides carboxyliques; elle peut être catalysée par des bases ou des acides.
2) l'addition d'un alcool sur le nitrile conduit à la formation d'un imino-éther.
3) l'addition de thiol est tout à fait analogue à celle d'un alcool; cette réaction peut être catalysée par des amines.

4) l'addition d'une amine donne une amidine; le rendement en est très faible dans les conditions habituelles.
5) la formation de céténimines a lieu lors de l'addition de carbanions à la liaison CN.

La paire d'électrons libres de l'azote permet d'autre part aux nitriles de former un grand nombre de composés de coordination. Il est admis que l'arrangement métal-N=C est essentiellement linéaire et que la fréquence de vibration de la liaison CN augmente par coordination [21]. Cette augmentation de la fréquence de vibration est de l'ordre de 10-70 cm^{-1} et a été discutée par différents auteurs [22]. Il existe deux exceptions à cette règle : $[Ru(NH_3)_5(PhCN)]X_2$ [23]et $CoH(CH_3CN)(PPh_3)_3$ [24], pour lesquels une diminution de 30-60 cm^{-1} a été observée, et expliquée par une rétrodonation des orbitales d du métal aux orbitales π du nitrile, ce qui diminue l'ordre de la liaison CN.

Bien que la liaison π d'un nitrile avec un métal a été annoncée plusieurs fois, aucun exemple d'un tel complexe n'a été établi avec certitude. A part plusieurs cas où les fréquences de vibration discutées se trouvaient cachées parmi plusieurs vibrations d'autres ligands, tels que des groupes carbonyles [25], ce qui rend les résultats peu convaincants, il faut mentionner le complexe de platine(0) $Pt(PPh_3)_2(CF_3CN)$ [26].



Dans ce cas, la fréquence ν(CN) observée dans le spectre infra-rouge est effectivement très basse (1734 au lieu de 2271 cm^{-1} pour le trifluoroacétonitrile libre). Le seul exemple indiquant avec certitude une liaison π est $[Ni(CO)(NC_5H_{10}CN)]_3$ [27], un trimère dont la structure cristalline montre que chaque nitrile forme une liaison π avec un atome de nickel et semble simultanément former une liaison σ avec un autre atome de nickel. Dans ce cas le spectre infra-rouge montre une diminution de 200cm^{-1} de la fréquence de vibration du CN. D'autre part, CLARK et MANZER [28] ont synthétisé le composé $[PtCH_3Q_2(\pi\text{-}NCC_6F_4C(OEt)=NH)PtCH_3Q_2](BF_4)_2$ qui présente une fréquence de vibration ν(CN) à 2141 cm^{-1} (au lieu de 2254 cm^{-1} pour le ligand libre) et ils l'assignent à une liaison π Pt-NC (Q = PPh_2Me).

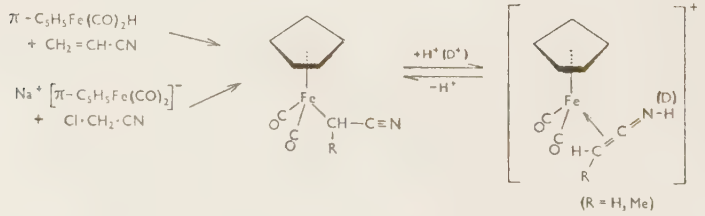
Cette question de l'existence d'une liaison π est en relation avec la réactivité de la liaison CN; en effet, des mécanismes de réaction faisant intervenir des intermédiaires avec des liaisons π M-CN ont été proposés [28]. Les réactions possibles avec les nitriles coordinés sont essentiellement les mêmes qu'avec le nitrile libre. La réactivité du nitrile peut être encore augmentée s'il est lié à un cycle aromatique [29]. Des métaux tels que Ni^{2+} ou Cu^{2+} catalysent l'hydrolyse du groupe nitrile dans la 2-cyanopyridine et dans la 2-cyano-1,10-phénantroline, tout en étant inactif vis à vis des 3- et 4-cyanopyridine [30]. De nombreux exemples d'hydrolyse de nitriles catalysée par le Co(II) ont été reportés [31]. Pour le platine, l'hydrolyse catalytique de quelques nitriles tels que l'acétonitrile , le phénylacétonitrile et l'acrylonitrile a été obtenue par BENNETT et ses collaborateurs [32]. Cette réaction a lieu en présence du complexe $Pt(C_6H_8)$(diphos) (C_6H_8 = cyclohexyne, diphos = $Ph_2PCH=CHPPh_2$) qui pourrait agir par l'intermé-

diaire de l'hydroxo-complexe dérivé $Pt(C_6H_9)(OH)$diphos synthétisé par les mêmes auteurs [33].

Les isonitriles coordinent au platine beaucoup plus fortement que les nitriles, en accord avec l'augmentation du caractère (b) en passant de l'azote au carbone. Les complexes formés réagissent avec des nucléophiles tels que des alcools ou des amines [34]. Les produits formés sont des complexes platine(II)-carbène très stables. D'autre part, ils peuvent donner lieu à des réactions d'insertion dans la liaison platine-carbone [35].

1.1.9. Les complexes cyanoalkyles des métaux de transition

Le premier complexe cyanoalkylé a été préparé par GREEN et ARIYARATNE en 1963 [37a]; c'est le carbonyle de fer $(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2(CH_2CN)$. Ces auteurs ont obtenu le premier complexe M-céténimine par protonation du cyanoalkyle :



Depuis qu'une étude radiocristallographique de la coenzyme de la vitamine B12 révéla que cette molécule contenait une liaison σ cobalt-carbone, un grand nombre de complexes Co(III) alkyles et quelques cyanoalkyles ont été préparés dans le but de trouver un modèle réactionnel pour la vitamine B12; une revue sur ce sujet est parue récemment [83]. FARAONE et al. [37c] ont obtenu les premiers complexes de rhodium et

d'iridium $MCl(CH_2CN)(\pi\text{-}C_5H_5)(PPh_3)$ et $[M(CH_2CN)(\pi\text{-}C_5H_5)(CO)(PPh_3)]X$. Un composé du manganèse, $Mn(CO)_5(p\text{-}C_6H_4CN)$ a été reporté en 1970 [84a]. Des composés polymériques ont été obtenus dans le cas du cuivre et du nickel : $[CuCH_2CN]_m$ [84b] et $Ni_n[CH(CN)CH_2R]_{2n}$ [84c].

Dans le courant de notre thèse, SUZUKI et YAMAMOTO [37d,e] ont reporté quelques complexes de palladium(II) et de platine(II) du type $MX(CH_2CN)(PPh_3)_2$ et BENNETT et son groupe [82] ont trouvé récemment une synthèse élégante de composés dialkylés du platine(II); par exemple, le complexe $Pt(CH_3)(CH_2CN)$(diphos) fut obtenu par déprotonation de l'acétonitrile à l'aide de l'hydroxocomplexe $Pt(CH_3)(OH)$(diphos).

1.2. But du travail

Les composés cyanoalkylés des métaux de transition ont plusieurs intérêts potentiels. En particulier, l'insertion de petites molécules dans la liaison métal-carbone devrait permettre d'obtenir des composés organiques possédant deux groupes fonctionnels.

D'autre part, la coordination du groupe CN pourrait permettre d'observer de nouvelles réactions d'isomérisation trans-cis de complexes quadratiques.

Enfin, un groupe CN coordiné σ ou π devrait donner lieu à des réactions d'addition nucléophile difficiles à obtenir en l'absence de métal.

Dans cette optique, le but de ce travail était de synthétiser et de caractériser les nouveaux complexes platine(II)-cyanoalkyle et de comparer leurs propriétés spectroscopiques à celles des complexes déjà connus. Ensuite nous nous sommes proposés d'examiner les facteurs qui favorisent l'attaque nucléophile du groupe nitrile coordiné au platine (II) et d'isoler les produits d'addition sous la forme de complexes stables.

2. RESULTATS

2.1. Synthèse et caractérisation des complexes platine(II)-cyanoalkyle

Nous avons obtenu une série de nouveaux composés par addition oxydative d'halogénoalcanes sur des complexes de platine au degré d'oxydation zéro :

$$PtL_4 + XRCN \longrightarrow PtX(RCN)L_2 + 2L \qquad \text{(équation 1)}$$

Les caractéristiques principales de ces complexes sont reportées dans les tableaux 2-1 et 2-2.

2.1.1. L'addition de chlorocyanométhane à $Pt(PPh_2Me)_4$

Cette réaction donne comme produits principaux les isomères cis- et trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_2Me)_2$. Nous avons obtenu un bon rendement dans un mélange de solvants très peu polaires (benzène et hexane). En présence d'un fort excès de chlorocyanométhane, l'alkylation de la phosphine avec formation de $[PPh_2Me(CH_2CN)]^+Cl^-$ devient une réaction compétitive.

Tableau 2-1. Spectres infra-rouge et Raman des complexes de cyanoalkyles non chargés

Complexes	ν(CN)[a] (cm^{-1})	bande à ca.550 cm^{-1}	autres fréquences (cm^{-1})
1 trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_2Me)_2$[b]	IR 2207 R 2195		IR 299 R 292 ν(Pt-Cl)
2 trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$	IR 2211 R 2208	546 vw 540 m	IR 294 R 288 ν(Pt-Cl)
3 cis-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2.CH_2Cl_2$	IR 2201 R 2192	548 s 548 vw	IR 305 R 304 ν(Pt-Cl)
4 $PtCl(CH_2CN)(PPh_2CH{=}CHPPh_2)$	IR 2203 R 2203		IR 297 R 295 ν(Pt-Cl)
5 trans-$PtBr(C_2H_4CN)(PPh_3)_2$	IR 2245 R 2234	550 vw 540 m	R 186 ν(Pt-Br)
6 trans-$PtBr(C_3H_6CN)(PPh_3)_2$	IR 2244 R 2235	550 vw 540 m	R 182 ν(Pt-Br)
7 trans-$PtCl(C_3H_6CN)(PPh_3)_2$	IR 2243 R 2238	absente 544 m	IR 272 R 268 ν(Pt-Cl)
8 $PtBr(C_3H_6CN)(PPh_2CH{=}CHPPh_2)$	IR 2235 R 2233		R 188 ν(Pt-Br)
9 trans-$PtBr(C_3H_6CN)(PPh_2Me)_2$	IR 2240 R 2232		R 195 ν(Pt-Br)

Tableau 2-1. (suite)

Complexes	ν(CN) (cm^{-1})	bande à ca.550 cm^{-1}	autres fréquences (cm^{-1})	
10 trans-$PtCl(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$	IR 2226 R 2222	552 vw 547 m	IR 283 R 280	ν(Pt-Cl)
11 trans-$PtBr(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$	IR 2222 R 2216	547 vw 546 m	 R 184	ν(Pt-Br)
12 trans-$PtN_3(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$	IR 2225	549 vw	IR 2051 2074	$\nu(N_3)_{as}$ $\nu(N_3)_s$
13 cis-$PtCl(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$	IR 2220	550 s	IR 292	ν(Pt-Cl)
14 $PtCl(CH_2C_6H_4CN)(PPh_2CH{=}CHPPh_2)$	IR 2218 R 2215		IR 320 316	ν(Pt-Cl)
15 trans-$PtCl(CH_2CN)(AsPh_3)_2$	IR 2206 R 2203		IR 304 R 302	ν(Pt-Cl)
16 trans-$PtCl(CH_2C_6H_4CN)(AsPh_3)_2$	IR 2220 R 2214		IR 282 R 285	ν(Pt-Cl)

a) Spectre I.R. : dispersion dans Nujol sur fenêtre de KBr (4000-400 cm^{-1}), sur fenêtre de polyéthylène (400-250 cm^{-1}); spectre Raman : solide dans capillaire

b) Un solvate de 2 avec le benzène et de 3 avec l'acétone ont été reportés par YAMAMOTO dans le courant de notre thèse [37]

Tableau 2-2. Spectres de RMN. des complexes de cyanoalkyles non chargés

Complexes[a]	$\delta(P)$[b] (ppm)	$^1J(Pt-P)$ (Hz)	$^2J(P-P)$ (Hz)	$\delta(CH_2)$[f] (ppm)	$^2J(PtCH)$ (Hz)	$^3J(PPtCH)$ (Hz)
1	10,2 s	2730	-	0,80 t[g]	107	8
1'[c]	-2,0 d 5,1 d	3930 2060[e]	17	[g]		
2	24,0 s	2850	-	0,97 t	104	8
3	16,8 d 20,0 d	4065 2045	16	1,65 q[h]	76	6 9
4	47,3 d 54,8 d	3920 2145	6	1,75 q	80	4 10
5	25,8 s	3170	-	1,03 m	80	j)
6	27,3 s	3130	-	0,82 m	j)	j)
7	27,1 s	3130	-	0,84 m	j)	j)
8	49,1 d 55,3 d	4734 1679	10	1,57 m, 1,98 m	j)	j)
9				1,07 m[i]	j)	j)
10	26,1 s	3080	-	2,32 t	91	8
11	25,8 s	3020	-	2,48 t	90	8

Tableau 2-2. (suite)

Complexes[a]	$\delta(P)$[b] (ppm)	$^1J(Pt\text{-}P)$[k] (Hz)	$^2J(P\text{-}P)$ (Hz)	$\delta(CH_2)$[f] (ppm)	$^2J(PtCH)$ (Hz)	$^3J(PPtCH)$ (Hz)
12	25,7 s	3010	-	2,35 t	88	8
13	21,2 d 22,0 d	4360 1750	16	2,75 q	76	5 9
14	46,4 d 54,1 d	4225 1868	9	3,13 q	78	5 11
15	-	-	-	1,08 s	100	-
16	-	-	-	2,55 s	96	-
17[d]	19,5 d 20,4 d	4350 1760	15	3,00 q	76	6 9

a) cf. Tableau 2-1 b) dans $CDCl_3$; signe positif pour une résonance à champ plus bas que H_3PO_4; s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet; la multiplicité indiquée n'inclut pas le couplage avec ^{195}Pt c) cis-$PtCl(CH_2CN)(PPh_2Me)_2$ (pas isolé) d) cis-$PtBr(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ (pas isolé) e) P trans à CH_2 f) dans $CDCl_3$ avec TMS comme référence interne g) $\delta(P\text{-}CH_3)$ = 2,30 p.p.m. t pour 1, 2,06 d (P trans à C) et 1,78 d (P trans à Cl) pour 1'; $^3J(PPtCH)$ = 28 Hz pour 1; $^2J(PCH)$ = 7 Hz pour 1 et 10 Hz pour 1' h) $\delta(CH_2Cl_2)$ = 5,30 p.p.m. i) $\delta(P\text{-}CH_3)$ = 1,95 p.p.m. t; $^3J(PPtCH)$ = 31 Hz; $^2J(PCH)$ = 7 Hz j) pas observé k) ± 3 Hz

Le sel de phosphonium a été caractérisé par ses spectres ^{1}H RMN. et infra-rouge [δ(Me) doublet à 4,01 p.p.m. avec $^{2}J(PCH)$ = 15 Hz; δ(CH_2) doublet à 6,85 p.p.m. avec $^{2}J(PCH)$ = 12 Hz; ν(CN) à 2245 cm^{-1}].Les deux isomères peuvent être séparés par cristallisation fractionnée dans l'alcool; le trans dont le moment dipolaire est inférieur à celui du cis est le moins soluble. Les complexes ont été identifiés par l'analyse, les spectres I.R., Raman, et par les spectres de résonance magnétique nucléaire de ^{1}H et ^{31}P.

La géométrie trans de $PtCl(CH_2CN)(PPh_2Me)_2$ (complexe 1) est déduite des spectres de RMN. La résonance ^{1}H du groupe méthylène est un triplet; ceci indique un couplage avec deux phosphines équivalentes et donc celles-ci sont en position trans l'une par rapport à l'autre. De part et d'autre de ce triplet central on observe deux triplets d'intensité quatre fois plus petite dus au couplage avec ^{195}Pt (I = ½; abondance naturelle 33,7 %). La résonance ^{31}P des phosphines est un singulet; les phosphines sont donc magnétiquement équivalentes et leur arrangement est trans. Le singulet apparaît à champ plus faible que celui de la phosphine libre, ce qui correspond à un déblindage par coordination. A ce singulet s'ajoute un doublet dont chaque composant a une intensité quatre fois moindre que celle du pic principal et qui est dû à un couplage avec ^{195}Pt.

La méthyldiphénylphosphine est caractérisée par un multiplet à δ 7,3 p.p.m. pour les protons aromatiques et par un triplet à 2,30 p.p.m. pour les protons méthyliques avec une séparation de 7 Hz due au couplage avec ^{31}P. Cette multiplicité correspond au couplage virtuel dans un système $X_n'AA'X_n$ décrit par HARRIS [38]. A ceci s'ajoute le couplage avec ^{195}Pt (tableau 2-2, note g). Ce schéma correspond bien à celui observé par RUDDICK et SHAW pour $trans\text{-}PtClMe(PPh_2Me)_2$ [56].

L'isomère cis-$PtCl(CH_2CN)(PPh_2Me)_2$ (complexe 1') n'a pas pu être isolé à l'état pur. Sa géométrie est cependant déduite sans ambiguité du spectre ^{31}P-RMN. découplé : on observe deux doublets avec en plus deux couplages ^{31}P-^{195}Pt différents; ceci correspond à deux phosphines magéntiquement non équivalentes et donc à un arrangement cis-PtP_2XY.

Dans un mélange cis- + trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_2Me)$, la superposition des résonances donne un spectre ^1H-RMN. très complexe, à partir duquel on peut cependant tirer le rapport des concentrations des deux isomères en intégrant la somme des protons méthyléniques et méthyliques et le triplet de d'isomère trans qui est bien séparé (figure 2-1).

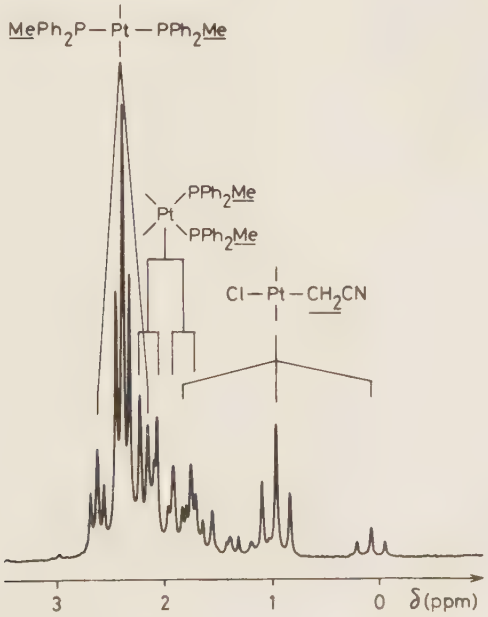


Figure 2-1 : Spectre ^1H-RMN. d'un mélange cis et trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_2Me)_2$ dans $CDCl_3$

L'isomérisation trans→cis est catalysée par l'addition de phosphine au complexe en solution. L'échange entre la phosphine coordinée et la phosphine libre est rapide à l'échelle de la RMN. et on ne distingue pas les signaux des différentes espèces en solution. Cependant lorsque la concentration de phosphine est environ vingt fois plus petite que celle du complexe, l'échange est lent et les intégrations peuvent être effectuées après équilibrage de la solution à température constante (Tableau 2-3).

Tableau 2-3. Equilibre cis⇄trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_2Me)_2$ dans $CDCl_3$

T (K)	% trans à l'équilibre	K[a]	ΔG[b] (kcal./mol)
248 ± 1	52,0 ± 0,5	1,08 ± 0,02	-0,04 ± 0,02
258 ± 1	56,0 ± 0,5	1,27 ± 0,03	-0,12 ± 0,03
263 ± 1	61,0 ± 0,5	1,56 ± 0,03	-0,23 ± 0,03
278 ± 1	66,5 ± 0,5	1,99 ± 0,06	-0,38 ± 0,04
303 ± 1	75,0 ± 0,5	3,00 ± 0,08	-0,66 ± 0,04

a) K = [trans]/[cis], mesuré avec deux rapports [trans]/[phosphine libre] différents b) $\Delta G = -RT\ln K$

L'enthalpie et l'entropie de formation de l'isomère trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_2Me)_2$ sont calculés par régression linéaire des fonctions :

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \qquad \text{et} \qquad \Delta G = -\Delta S \times T + \Delta H$$

On obtient :

$\Delta H = 2,9 \pm 0,5$ kcal.mol^{-1}

$\Delta S = 11 \pm 2$ cal.mol^{-1}.deg^{-1}

Les constatations suivantes permettent d'affirmer que l'équilibre d'isomérisation est bien établi :

1) la position de l'équilibre est indépendante de la concentration de la phosphine libre en solution
2) la somme des concentrations des deux isomères est constante en fonction de la température (on ne distingue pas de complexe ayant un rapport P/Pt différent de deux)
3) les résultats sont les mêmes, que l'on effectue plusieurs cycles chauffage-refroidissement entre les mesures ou non.

La synthèse à température ambiante nous a donné un mélange à 70 % trans et 30 % cis. Si l'on ajoute au produit trans en solution dans du chlorure de méthylène un équivalent de phosphine libre pendant 36 heures et qu'on précipite le mélange réactionnel, on obtient un mélange dans les mêmes proportions. On en conclut que le rapport d'isomères dans la synthèse n'est pas dû au mécanisme de l'addition oxydative, mais bien à un équilibre d'isomérisation cis-trans rapide, catalysé par la phosphine libérée (éq. 1).

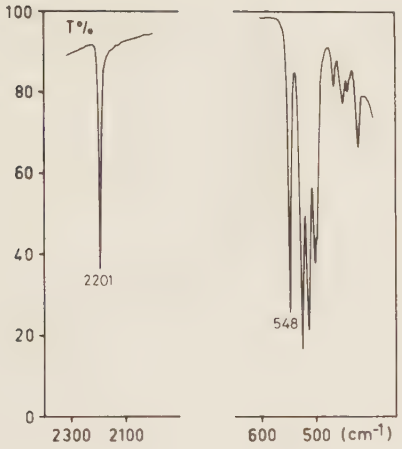
2.1.2. L'addition de chlorocyanométhane à $Pt(PPh_3)_4$

KEMMITT et al. [26] ont trouvé, dans le courant de notre travail, que l'addition oxydative du chlorocyanométhane au tétrakis(triphénylphosphine)platine(0) dans le benzène sous reflux ne donne que le trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$ (complexe 2). SUZUKI et al. [37] viennent de reporter que l'addition donne le cis-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$ (complexe 3) dans l'acétone et un mélange cis-trans dans le benzène à température ambiante, qui est converti en trans sous reflux. Cependant, même sous reflux dans le benzène, nous constatons que l'équilibre n'est pas quantitativement déplacé en faveur de l'isomère trans le moins polaire. La propor-

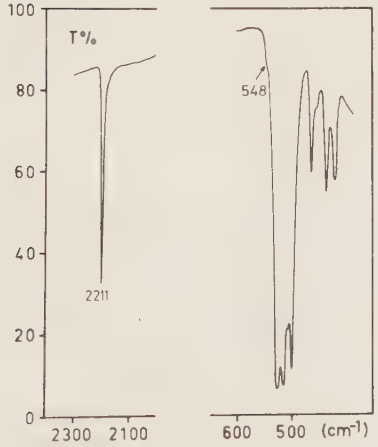
tion de trans croît en augmentant la température. Ceci est probablement dû au fait que la vitesse de l'addition oxydative est inférieure à celle de l'isomérisation cis-trans qui est catalysée par la phosphine libérée (éq. 1). Les deux isomères ont été identifiés par leurs caractéristiques spectroscopiques en infra-rouge et en Raman et par leurs spectres ^{1}H et ^{31}P RMN. (Tableaux 2-1 et 2-2).

MASTIN [39] a proposé une méthode empirique pour caractériser la géométrie des complexes de platine(II) contenant deux triphénylphosphines, basée sur les spectres de vibration dans la région de 550 cm^{-1}. Les composés cis ont une absorption vers 550 cm^{-1} intense en infra-rouge et faible en Raman, alors que l'inverse est observé pour les isomères trans (figure 2-2).

La validité de cette règle a été vérifiée pour tous les nouveaux complexes que nous avons préparés, dont la géométrie a été établie indépendamment par la RMN. Dans les complexes de cyanométhyle 2 et 3, le groupe CN est proche du platine et cela se traduit par des fréquences de vibration ν(CN) différentes pour les deux isomères. L'isomère trans a une absorption intense pour la vibration ν(CN) à 2211 cm^{-1} à l'état solide comme en solution dans le dichlorométhane; elle est pratiquement identique à celle trouvée pour le complexe analogue avec la méthyldiphénylphosphine (cette fréquence augmente de 10 cm^{-1} si le produit en solution dans CH_2Cl_2 est précipité avec du méthanol, ce qui est probablement dû à une modification de l'état cristallin). Dans l'isomère cis, la vibration du nitrile est observée à 2201 cm^{-1}.



cis-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$



trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$

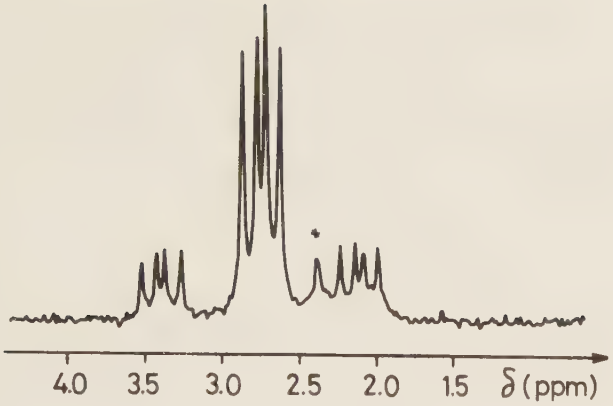
Figure 2-2 : Spectres infra-rouge dans les régions de 2000 et de 500 cm^{-1}

Les spectres ^{1}H RMN. permettent de distinguer les deux isomères par les résonances du groupe méthylène (figure 2-3). Leurs déplacements chimiques et surtout le résultat des couplages avec les atomes de phosphore sont différents. Pour le trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$, on observe un triplet central d'intensités 1/2/1 qui est le résultat du couplage $^{3}J(PPtCH)$, auquel s'ajoutent deux triplets d'intensité quatre fois moindre dus au couplage avec le ^{195}Pt . Dans le cas de l'isomère cis, on observe un quartet 1/1/1/1 dû au couplage avec les deux phosphores non équivalents, plus les satellites dus au couplage avec le ^{195}Pt. Les spectres du groupe méthylène des complexes de géométrie trans et cis couplant avec deux atomes de phosphore sont de type A_2X_2 et AMX_2 respectivement, cas limites simples du type général $X_nAA'X'_n$ décrit par HARRIS [38]. Dans certains complexes cependant, le spectre peut devenir plus compliqué, comme par exemple dans cis-$Pt\underline{Me}_2(PMe_3)_2$, où la résonance ^{1}H des méthyles Me est décrite par un schéma $[AR_3X_9]_2$ [41]. Dans ce dernier cas, il faut tenir compte explicitement des protons des groupes méthyles liés aux atomes de phosphore.

Les spectres de RMN. du phosphore sont très simples. Ils montrent une seule résonance pour le composé trans, plus les satellites dus au ^{195}Pt, et pour le cis deux doublets pour les deux phosphores non équivalents(tableau 2-2).

Le mélange réactionnel à température ambiante contient 60 % de trans et 40 % de cis; à 0^{o}, cette proportion passe à 50 % trans / 50 % cis. L'abaissement de la température déplace l'équilibre en faveur de la forme cis et la réaction cis→trans est donc endothermique. L'isomérisation est catalysée par la phosphine. Nous avons suivi la réac-

a)



b)

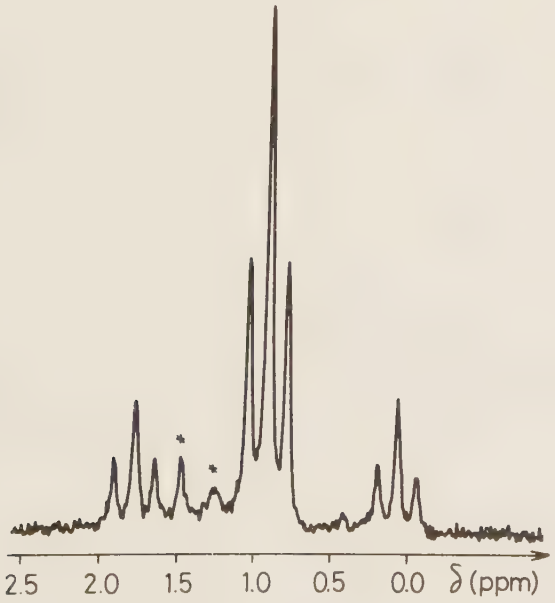


Figure 2-3 : Spectres ^{1}H-RMN. de cis-PtCl(CH_2CN)(PPh_3)$_2$ (a) et trans-PtCl(CH_2CN)(PPh_3)$_2$ (b); * : traces de solvants de cristallisation

tion cis-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$ + PPh_3 par ^{31}P RMN. dans $CDCl_3$ à 21 ± 1°; la cinétique de l'isomérisation a été suivie en intégrant les signaux du cis et du trans en fonction du temps jusqu'à l'équilibre. En appelant k_2 la constante de vitesse de la réaction cis→trans et k_{-2} celle de la réaction inverse, on a :

$$-d[cis]/dt = k_{ob}[cis][PPh_3]$$

avec $k_{ob} = (k_2 + k_{-2})_{ob}$. La constante de vitesse observée est donnée par la pente de la fonction $-\ln([cis]_t - [cis]_{eq}) = k_{ob}t$ + cte. La constante d'équilibre K correspond au rapport [trans]/[cis].

[3] (M)	$[PPh_3]$ (M)	% trans à l'équilibre	K	k_{ob} (s^{-1})
0,078	0,038	80	4,0	$4,2 \times 10^{-5}$
0,078	0,0038			$4,4 \times 10^{-6}$

La loi cinétique est vraisemblablement du premier ordre en complexe et en phosphine; la constante de vitesse du deuxième ordre vaut $k_2 = 9 \times 10^{-4}$ $M^{-1}s^{-1}$ et celle de la réaction inverse $2,3 \times 10^{-4}$ $M^{-1}s^{-1}$. Nous avons vérifié que la vitesse de réaction ne change pas en variant la concentration de chlorure libre de la solution.

Les complexes Pt-cyanométhyles sont des monomères (cf.2.3.4) ils sont blancs, stables à l'air et solubles dans CH_2Cl_2, $CDCl_3$ et THF, insolubles dans le méthanol, l'eau et l'éther. La triphénylphosphine du complexe 2 est facilement substituée par le 1,2-bis(diphénylphosphino)éthène et on obtient le complexe $PtCl(CH_2CN)(PPh_2CH{=}CHPPh_2)$ (4) de géométrie cis.

2.1.3. L'addition du 1-bromo-2-cyanoéthane et du 1-bromo-3-cyanopropane à $Pt(PPh_3)_4$

C'est essentiellement la même réaction d'addition oxydative décrite précédemment qui permet d'obtenir les complexes trans-$PtBr(CH_2CH_2CN)(PPh_3)_2$ (5) et trans-$PtBr(CH_2CH_2CN)(PPh_3)_2$ (6). On constate une décroissance de la réactivité de $X(CH_2)_nCN$ (n = 1, 2, 3) avec l'augmentation du nombre de carbones; cette tendance est due vraisemblablement à la décroissance correspondante de la polarisation de la liaison carbone-halogène. En plus des complexes 5 et 6, nous avons observé dans les réactions avec le 1-bromo-2-cyanoéthane et le 1-bromo-3-cyanopropane la formation de cis-$PtBr_2(PPh_3)_2$. Ce produit se rencontre fréquemment dans l'addition oxydative de dérivés halogénés, où il est même parfois le produit principal [42]. Il a été caractérisé par comparaison avec les données de la littérature [39] [43].

Les isomères cis n'ont pas été observés, soit qu'ils sont beaucoup moins stables que les trans, soit que la vitesse d'isomérisation trans→cis est extrêmement lente. Le spectre ^{1}H-RMN. des cyanoalkyles de Pt(II) comportants plusieurs groupes CH_2 est compliqué, aussi la géométrie de ces complexes a-t-elle été établie à l'aide des spectres ^{31}P-RMN. et infra-rouge (tableaux 2-1 et 2-2).

Ils sont stables à l'air et ont une solubilité beaucoup plus petite que celle des cyanométhyles. Plusieurs réactions d'échange de ligands sont faciles. En ajoutant à 6 un excès de $PPhMe_2$, phosphine plus basique que PPh_3, on obtient quantitativement le trans-$PtBr(CH_2CH_2CH_2CN)(PPhMe_2)_2$ (9). De même, le cis-1,2-bis(diphénylphosphino)-

éthène donne le dérivé substitué de géométrie cis (complexe 8). Le chlorocomplexe 7 n'a pas pu être obtenu à partir du 6, car la stabilité de la liaison platine(II)-halogène augmente selon la séquence Cl < Br < I. Il a été préparé à partir d'un complexe cationique de 3-cyanopropyle (voir 2.2.3.).

2.1.4. L'addition de l'α-chloro-o-cyanotoluène et de l'α-bromo-o-cyanotoluène à $Pt(PPh_3)_4$

L'addition de l'α-bromo-o-cyanotoluène, $o\text{-}BrCH_2C_6H_4CN$, à $Pt(PPh_3)_4$ dans le benzène donne le composé d'addition de géométrie trans et le cis-dibromobis(triphénylphosphine)platine(II). Le rendement de la réaction d'addition n'excède pas 20 % par rapport à la quantité initiale de platine. Par contre, avec $o\text{-}ClCH_2C_6H_4CN$, on obtient, dans les meilleures conditions, un rendement de 80 %. L'importance relative de la formation du produit secondaire dihalogéné dans les deux cas ne peut être expliquée sans connaître le mécanisme détaillé de ces réactions d'addition oxydative. Le spectre vibrationnel de trans-$PtX(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ (X = Cl, Br) (complexes 10 et 11) a une fréquence ν(CN) pratiquement inchangée par rapport à celle du ligand libre. Le spectre de RMN. du proton présente le triplet attendu pour les protons méthyléniques couplant avec deux phosphores équivalents. La structure trans est confirmée par ^{31}P RMN. (tableau 2-2). L'addition de $PPh_2CH{=}CHPPh_2$ à 10 permet de substituer la triphénylphosphine et d'obtenir un composé cis (14). La substitution facile du chlorure par l'azide permet de préparer le complexe 12.

L'isomère cis-$PtCl(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ n'est pas observé lors de l'addition oxydative. On peut cependant l'obtenir à partir de l'isomère trans 10. Le chlorure en trans du groupe alkyle est suffisamment labile pour réagir avec un équivalent de $AgBF_4$. Après filtration de AgCl, on peut précipiter le complexe cationique sous forme de tétrafluoroborate (voir 2.2.1.). Ce complexe est de géométrie cis et a le groupe nitrile lié au platine comme quatrième ligand. En ajoutant un équivalent de X^- au complexe cationique dans le dichlorométhane, le dérivé cis est obtenu quantitativement. Il a été caractérisé par l'analyse et par spectroscopie RMN. et vibrationnelle.

L'isomère cis isomérise spontanément en solution dans le dichlorométhane ou le chloroforme. Si cette réaction ne peut pas être suivie convenablement par ^{1}H-NMR. vu la proximité des déplacements chimiques $\delta(CH_2)$ des deux isomères, elle peut être observée par ^{31}P-NMR. L'étude de cette réaction n'a pas été achevée, mais les vitesses d'isomérisation reportées ci-dessous ont été mesurées. L'isomérisation cis-$PtCl(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ $\rightleftarrows$trans a été suivie dans CD_2Cl_2/CH_2Cl_2 à 22 ± 1° jusqu'à l'équilibre.

conditions initiales	$(k_1 + k_{-1})$ $min^{-1} \times 10^4$	$t_{1/2} \times 10^{-3}$ min.	$[cis]_{éq.}$ 10^3 M
$2,4 \times 10^{-2}$M cis	3,9 ± 0,6	1,8 ± 0.3	3,6 ± 0,9
$2,4 \times 10^{-2}$M cis + PPh_3 (1/1)	4,5 ± 0,3	1,7 ± 0,1	3,6 ± 0,9
$2,3 \times 10^{-2}$M cis + Cl^- (1/1)	env. 0,5	env. 15	

Selon le tableau ci-dessus, la réaction est d'ordre zéro en phosphine et les constantes de vitesse k_1(cis→trans)

et k_{-1}(trans→cis) ont été calculées à l'aide de la fonction $\ln([cis]-[cis]_{eq}) = -kt + cte$ et de la constante d'équilibre K = [trans]/[cis] = 5,7. On obtient :

$k_1 = (3,6 \pm 0,6)10^{-4}$ min^{-1} et $k_{-1} = (6,3 \pm 2,5)10^{-5}$ min^{-1}

A 40 ± 1°, $t_{1/2}$ vaut environ 200 minutes, soit dix fois moins qu'à 20°. Contrairement aux isomères platine-cyanométhyle, la vitesse de l'isomérisation cis-trans ne dépend pas ici de la concentration de la phosphine libre et diminue en présence de chlorure libre en solution.

2.1.5. L'addition oxydative à $Pt(AsPh_3)_4$

Parmi les éléments du groupe V du tableau périodique, l'arsenic au degré d'oxydation -3 forme avec le platine(II) des complexes analogues à ceux contenant des ligands phosphorés, quoique moins stables [17]. Bien que de nombreux complexes de Pt(II) avec l'arsenic soient connus, un seul exemple d'addition oxydative à $Pt(AsPh_3)_4$ a été reporté à notre connaissance [45]. Les réactions sont plus difficiles qu'avec $Pt(PPh_3)_4$ et les rendements sont inférieurs.

Nous avons synthétisé les produits de l'addition oxydative de $ClCH_2CN$ et o-$ClCH_2C_6H_4CN$ à $Pt(AsPh_3)_4$, trans-$PtCl(CH_2CN)(AsPh_3)_2$ (15) et trans-$PtCl(CH_2C_6H_4CN)(AsPh_3)_2$ (16) (tableaux 2-1 et 2-2). Ils sont blancs, stables à l'air et solubles dans CH_2Cl_2 et $CDCl_3$; ils sont par contre très peu solubles dans l'éther , l'eau et le méthanol. A défaut d'observer en ^{1}H-RMN. des couplages avec l'arsenic qui permettent de distinguer les isomères cis et trans, nous avons déterminé la géométrie des complexes 15 et 16

à l'aide de la relation entre le couplage $^{2}J(PtCH)$ et l'influence trans, ce qui sera discuté plus loin (3.1.2.). Pour $PtCl(CH_2CN)(AsPh_3)_2$ nous relevons une constante de couplage de 100 Hz, analogue à celles de trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$ (104 Hz) et de trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_2Me)_2$ (107 Hz) et bien supérieure à celle de l'isomère cis-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$ (76 Hz). De même la constante $^{2}J(PtCH)$ de $PtCl(CH_2C_6H_4CN)(AsPh_3)_2$ (16) vaut 96 Hz, alors qu'elle est de 91 Hz pour le trans-$PtCl(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ et de 76 Hz pour l'isomère cis correspondant (13). Dans 16 il n'y a pas d'interaction entre le platine et le groupe nitrile (tableau 2-1; ν (CN) 2225 cm^{-1} pour $o\text{-}ClCH_2C_6H_4CN$).

Seuls les isomères trans ont été isolés. On peut noter qu'effectivement on observe d'habitude un déplacement de l'équilibre en faveur du trans en passant des complexes Pt-phosphine aux Pt-arsine correspondants [71].

2.2. Synthèse et caractérisation des complexes cationiques platine(II)-cyanoalkyle et dérivés

L'halogène situé en trans d'un carbone est labile et peut être facilement précipité sous forme de sel d'argent. CLARK et al. ont réussi ainsi à remplacer l'halogène de trans-$PtCl(CH_3)(PPh_3)_2$ par des ligands aussi faiblement coordinant que l'acétone [46]. Nous avons préparé de cette manière quelques dérivés cationiques des complexes décrits sous 2.1. Les caractéristiques principales de cette série de nouveaux composés sont reportées dans les tableaux 2-3 et 2-4.

2.2.1. Les dérivés cationiques des cyanoalkyles

Lorsque l'halogène de $PtX(RCN)L_2$ est précipité sous forme de AgX dans un solvant peu coordinant, il est possible d'obtenir des dérivés cationiques où le groupe CN du cyanoalkyle fonctionne comme quatrième ligand. Ce groupe peut ensuite être facilement substitué par un ligand neutre ou anionique (schéma 2.1.). Il est avantageux pour précipiter ces composés ioniques d'utiliser un monoanion volumineux tel que BF_4^-, PF_6^- ou BPh_4^-. La réaction entre le cis-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$ 3 et $AgBF_4$ dans le dichlorométhane donne le dimère cationique cis-$[Pt(CH_2CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ 18. La coordination du groupe CN est révélée par une augmentation de la fréquence de vibration ν(CN) de 60 cm^{-1} par rapport à celle de 3. La géométrie cis est bien établie par les spectres ^{31}P-RMN. découplés (deux doublets), IR et Raman (la règle de Mastin est observée, cf. 2.1.2.). La mesure de la conductance dans le nitrométhane ne donne malheureusement pas de résultat, le complexe réagissant avec le solvant [47]. Nous lui assignons cependant une structure dimérique au vu des modèles moléculaires et par analogie avec les complexes correspondants de l'o-cyanobenzyle (voir 2.2.2.).

Tableau 2-3. Spectres infra-rouge et Raman des complexes cationiques Pt(II)-cyanoalkyle

Complexes	ν(CN)[a] (cm^{-1})	bande à ca.550 cm^{-1}	autres fréquences (cm^{-1})
18 cis-$[Pt(CH_2CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$	IR 2263	548 s	1050 $\nu(BF_4^-)$[c]
19 $[Pt(CH_2CN)(PPh_2CH{=}CHPPh_2)]_2(BF_4)_2$	IR 2250		1050 $\nu(BF_4^-)$
20 trans-$[Pt(CH_2CN)(NCCH_3)(PPh_3)_2](BPh_4)$	IR 2218	543 vw	2290 $\nu(CH_3CN)$
21 trans-$[Pt(CH_2CN)(CNAr)(PPh_3)_2](BF_4)$[b]	IR 2215	543 vw	2190 ν(CNAr)
22 $[Pt(CH_2CN)(PPh_3)_3](BF_4)$	IR 2214		1050 $\nu(BF_4^-)$
23 trans-$[Pt(CH_2CH_2CH_2CN)(PPh_3)_2]_n(BF_4)_n$	IR 2282 R 2277	544 vw 540 m	1055 $\nu(BF_4^-)$
24 $[Pt(CH_2CH_2CH_2CN)(PPh_2CH{=}CHPPh_2)]_n(BF_4)_n$	IR 2295		1055 $\nu(BF_4^-)$
25 cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$	IR 2265 R 2258	548 s 549 vw	1055 $\nu(BF_4^-)$
26 $[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_2CH{=}CHPPh_2)]_2(BF_4)_2$	IR 2258		1050 $\nu(BF_4^-)$
27 cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(AsPh_3)_2]_2(BF_4)_2$	IR 2262		1060 $\nu(BF_4^-)$

Tableau 2-3. (suite)

Complexes	ν(CN)[a] (cm^{-1})	bande à ca.550 cm^{-1}	autres fréquences (cm^{-1})
28 cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(NH_3)(PPh_3)_2](BF_4)$	IR 2218	550 s	3350,3320 3250,3175 $\nu(NH_3)$
29 $[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_3](BF_4)$	IR 2220		1055 $\nu(BF_4^-)$[c]
30 cis-$Pt(CH_2C_6H_4CN)$(phtalimido)$(PPh_3)_2$	IR 2220	546 s	1655 s 1630 m ν(CO)
31 cis-$PtN_3(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$	IR 2215	547 s	2055 $\nu_{as}(N_3)$ 1278 $\nu_s(N_3)$
32 trans-$PtBr(COC_2H_4CN)(PPh_3)_2$	IR 2250 R 2242	546 vw 540 m	1655 ν(CO) R 172 ν(Pt-Br)
33 trans-$PtBr(COC_3H_6CN)(PPh_3)_2$	IR 2250 R 2244	absent 540 m	1646 ν(CO) R 170 ν(Pt-Br)
34 trans-$PtCl(COCH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$	IR 2227 R 2224	553 vw 549 m	272 R 274 ν(Pt-Cl)[d]
35 trans-$PtBr(COCH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$	IR 2225 R 2218	549 vw 550 m	1655 ν(CO) R 172 ν(Pt-Br)

a) Spectre I.R. : dispersion dans Nujol sur fenêtre de KBr (4000-400 cm^{-1}), sur fenêtre de polyéthylène (400-250 cm^{-1}); spectre Raman : solide dans capillaire; ν(CN) des ligands libres : $ClCH_2CN$ 2262, $BrCH_2CH_2CN$ 2258, $BrCH_2CH_2CH_2CN$ 2250 et o-$ClCH_2C_6H_4CN$ 2225 cm^{-1} b) ArNC = 2,6-diméthylphénylisonitrile c) large d) IR ν(CO) = 1555 cm^{-1}

Tableau 2-4. Spectres de RMN. des complexes cationiques de Pt(II)-cyanoalkyle

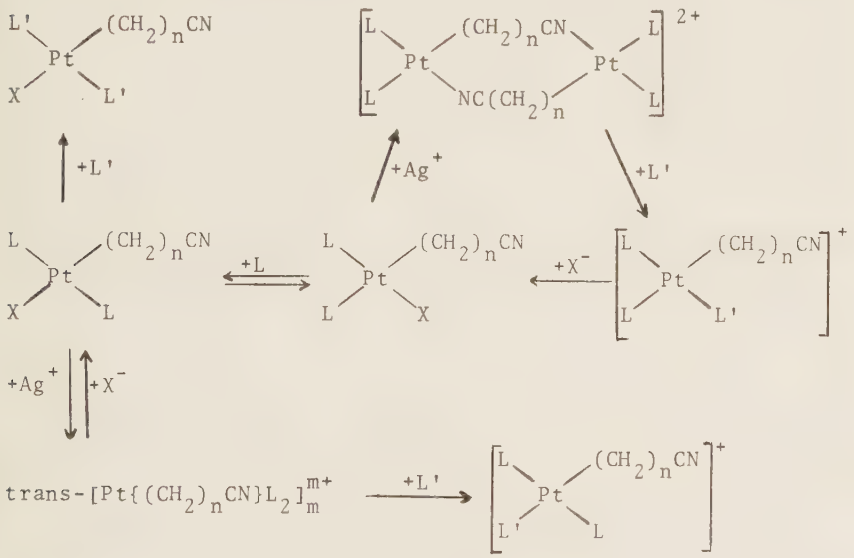
Complexes[a]	$\delta(P)$[b] (ppm)	$^1J(Pt-P)$ (Hz)	$^2J(P-P)$ (Hz)	$\delta(CH_2)$[c] (ppm)	$^2J(PtCH)$ (Hz)	$^3J(PPtCH)$ (Hz)
18	10,1 d 15,0 d	4000 2330[d]	20	1,28 m	64	i)
19	-	-	-	2,16 q	65	4 9
20	20,9 s	2690	-	1,35 t[e]	106	8
21	17,5 s	2503	-	1,37 t[f]	82	8
22	20,7 d 15,8 t	2695 2210	22	1,46[g]	74	8[g] 8
23	25,8 s	3035	-	0,08 m	i)	i)
24	42,5 d 59,7 d	4360 1740	10	1,47 m 2,64 m	i)	i)
25	12,9 d 19,1 d	4450 1780	20	2,52 m[h] 3,37 m	86	i)
26	42,2 d 58,5 d	4280 1893	9	3,12 q	77	4 10
27	-	-	-	3,05 d[h]	80	
28	16,4 d 19,3 d	4148 1844	19	2,60 q	77	6 11

Tableau 2-4. (suite)

Complexes[a]	$\delta(P)$[b] (ppm)	$^1J(Pt-P)$ (Hz)	$^2J(P-P)$ (Hz)	$\delta(CH_2)$[c] (ppm)	$^2J(PtCH)$ (Hz)	$^3J(PPtCH)$ (Hz)
29	21,9 d 18,3 t	2850 1865	21	2,83 sextet	65	5 9
30	14,0 d 23,1 d	3708 1945	16	2,73 q	78	7 10
31	19,5 d 19,9 d	4062 1813	16	2,63 q	78	6 10
32	-	-	-	1,03 m 1,80 m	i)	i)
33	19,2 s	3390	-	1,74 t, 1,37 t 0,47 qt, β à CO	i)	i)
34	19,7 s	3375	-	3,43 s	-	-
35	18,7 s	3360	-	3,47 s	-	-

a) cf. tableau 2-3 b) dans $CDCl_3$; signe positif pour une résonance à champ plus bas que H_3PO_4 85 % (référence externe); s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quartet qt = quintet, m = multiplet; la multiplicité n'inclut pas le couplage avec ^{195}Pt
c) dans $CDCl_3$ + TMS d) P trans à CH_2 e) $\delta(CH_3CN)$ 0,68 ppm, $^4J(PtNCCH)$ = 8Hz f) $\delta(CH_3)$ du 2,6-diméthylphénylisonitrile : 1,59 ppm g)quadruplet 1/3/3/1 dû à l'égalité des couplages $^3J(PPtCH)$ h) voir 2.2.2. i) pas visible

La même réaction effectuée sur les complexes 4 et 8 où la chélation de la diphosphine force l'arrangement cis donne les complexes 19 et 24.



trans-$[Pt\{(CH_2)_nCN\}L_2]_m^{m+}$

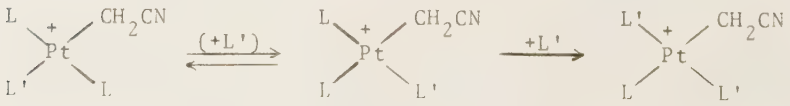
Schéma 2-1

Avec les isomères trans 2 et 6, l'abstraction de l'halogène dans le dichlorométhane donne les polymères trans-$[Pt(CH_2CN)L_2]_m(BF_4)_m$ et $[Pt(CH_2CH_2CH_2CN)L_2]_n(BF_4)_n$ 23. Ils ont la géométrie trans (la bande à 550 cm^{-1} est faible en IR. et intense en Raman, cf. 2.1.2) et le groupe CN y est coordiné ($\Delta\nu$ CN + 44 et + 38 cm^{-1}, respectivement). La même réaction dans l'acétonitrile, qui lui coordine volontiers au platine(II), donne le monomère 20 à partir de trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$. La résonance des protons de l'acétonitrile dans le complexe 20 [$\delta(CH_3)$ 0,68 p.p.m., $^4J(PtNCCH)$ 8 Hz] concorde avec celle de $[PtCH_3(CH_3CN)(PPh_2Me)_2]BPh_4$ (0,65 p.p.m. et 7 Hz) [46].

Ces composés cationiques sont blancs et stables à l'air. Ils sont solubles dans CH_2Cl_2 et $CHCl_3$, insolubles dans l'éther et réagissent dans les alcools (voir 2.3.1.). En présence de LiX, ils redonnent les complexes de départ avec rétention de la configuration.

Les isonitriles coordinent fortement au platine et le monomère trans-$[Pt(CH_2CN)(ArNC)L_2]BF_4$ 21 est facilement formé à partir du trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$ après abstraction du chlorure. On observe un accroissement de la fréquence de vibration de l'isonitrile par coordination (ν(NC) 2190 contre 2125 cm^{-1} pour ArNC libre). CLARK et MANZER [48] ont trouvé un $\Delta\nu$(NC) variant de 25 à 143 cm^{-1} en fonction de la charge du métal et du ligand en trans à l'isonitrile.

Avec l'isomère cis 18, la même réaction donne un mélange de deux composés qui n'ont pas pu être séparés. Le spectre ^{1}H-RMN. permet cependant de les identifier. Le premier est trans-$[Pt(CH_2CN)(ArNC)L_2]BF_4$ (ArNC = 2,6-diméthylphénylisonitrile). La résonance du méthylène (δ 1,32 p.p.m., ^3J(PPt-CH) 8 Hz, ^2J(PtCH) 83 Hz) concorde avec les valeurs du tableau 2-4 pour 21. Le deuxième produit est trans-$[Pt(CH_2CN)L(ArNC)_2]BF_4$ où l'isonitrile a déplacé une des deux phosphines ($\delta(CH_2)$ 2,08 p.p.m. doublet, ^3J(PPtCH) 9 Hz, ^2J(PtCH) 54 Hz; $\delta(CH_3)$ 2,03 p.p.m.). On a donc une compétition entre la réaction de substitution de la phosphine par ArNC et l'isomérisation cis-trans du complexe bis(triphénylphosphine) catalysée par l'isonitrile (L = PPh_3, L' = ArNC) :



De la même manière que pour le complexe avec l'isonitrile, nous avons obtenu le dérivé cationique du cyanométhyle avec une triphénylphosphine, $[Pt(CH_2CN)(PPh_3)_3]BF_4$ 22 (complexe "tris"). Le spectre ^{31}P-RMN. est caractéristique: c'est un spectre AX_2 où les phosphores cis et trans au carbone donnent respectivement un doublet et un triplet (figure 2-4)

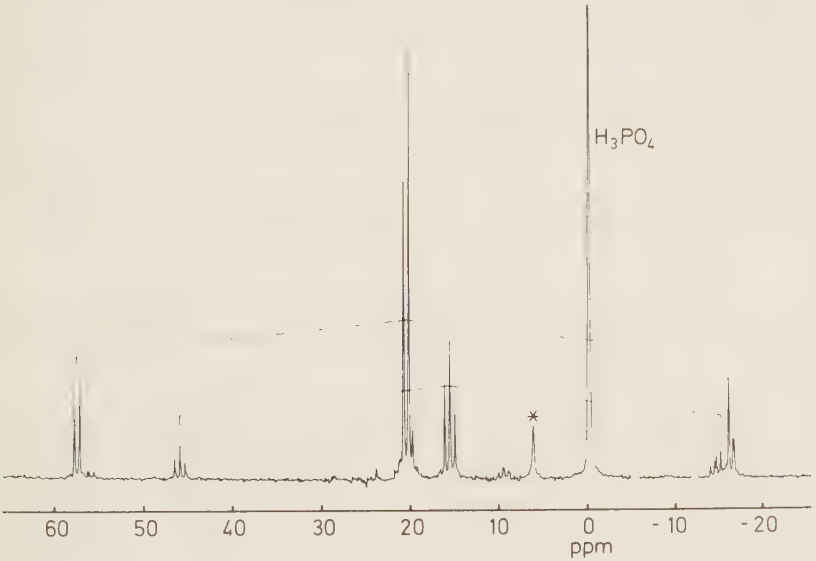


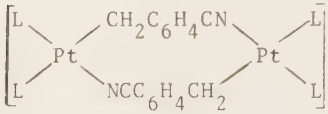
Figure 2-4 : Spectre ^{31}P-RMN. de $[Pt(CH_2CN)(PPh_3)_3]BF_4$ dans $CDCl_3$; * : impureté

Le spectre RMN. du proton du cyanométhyle devrait donner six lignes d'intensité 1/1/2/2/1/1 si $^2J(PCH)$ est plus grand avec le phosphore cis au méthylène qu'avec le trans, et six lignes d'intensité 1/2/1/1/2/1 dans le cas contraire. Nous observons quatre lignes d'intensité 1/3/3/1 nous indiquant que les deux constantes de couplage sont identiques dans les limites de résolution du spectre. Les couplages $^3J(PtCHP)$ seront discutés plus loin.

Le complexe "tris" est stable en solution dans le dichlorométhane, mais en ajoutant un équivalent de chlorure, on obtient *immédiatement* l'isomère cis-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$. La phosphine libérée catalyse ensuite l'isomérisation du cis en trans (cf. paragraphe 2.1.2). La formation du complexe de géométrie cis reflète la supériorité de l'effet trans de PPh_3 par rapport à celui de CH_2CN.

2.2.2. Les dérivés cationiques de l'o-cyanobenzyle

Les propriétés des complexes cationiques 25, 26, 27, dérivés de $PtX(CH_2C_6H_4CN)L_2$ après abstraction de X avec $AgBF_4$ (X =



L = PPh_3, $AsPh_3$ ou
2L = $PPh_2CH{=}CHPPh_2$

Cl, Br), sont résumées dans les tableaux 2-3 et 2-4. Dans chaque cas le groupe nitrile de l'o-cyanobenzyle occupe le quatrième site de coordination. La coordination σ du nitrile est clairement indiquée par l'accroissement de la fréquence de vibration du groupe nitrile (cf. 1.1.8.). Celle-ci est de 2220 cm^{-1} pour le nitrile non coordiné et passe à 2265, 2255 et 2262 cm^{-1} dans les complexes 25, 26, 27 respectivement (figure 2-5.).

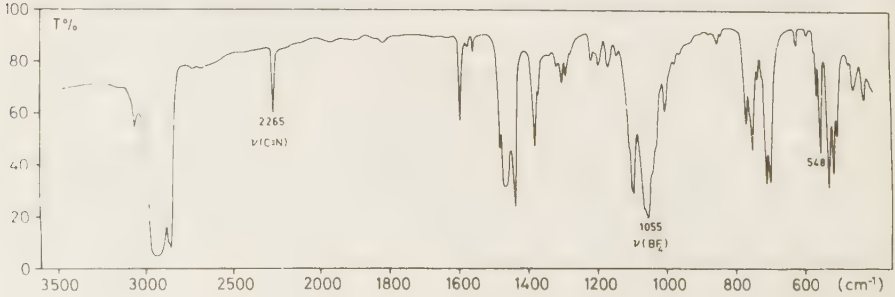


Figure 2-5 : Spectre I.R. de cis-$[Pt(CH_2CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$

Un réarrangement remarquable a lieu pour les complexes 25 et 27. En effet, bien que partant d'un isomère trans, ce sont des complexes cationiques cis qui sont obtenus. La géométrie cis du complexe 25 est bien établie par le spectre ^{31}P-RMN. (figure 2-6.); pour le complexe 27 avec la triphénylarsine, cette géométrie est vraisemblablement identique par analogie. Ceci est confirmé par les valeurs de $^{2}J(PtCH)$ et de $\delta(CH)_2$ par comparaison avec les valeurs obtenues pour d'autres complexes.

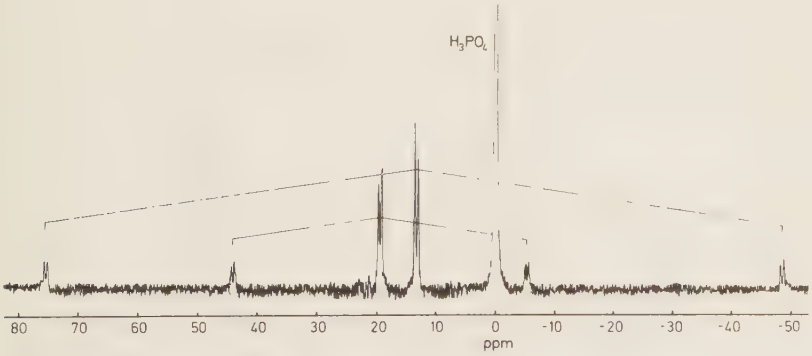


Figure 2-6 : Spectre ^{31}P-RMN. du complexe $[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ (25) dans CD_2Cl_2

D'après un modèle moléculaire de Dreiding, un monomère semble impossible si l'azote est coordiné σ. D'autre part, la coordination π, possible d'après le modèle, devrait en principe entraîner une diminution de la fréquence de vibration (voir 1.1.8.). Les mesures conductimétriques sont discutées plus loin (voir 2.3.4.). Des monocristaux du complexe 26 ont été obtenus et la structure est étudiée actuellement par diffraction de rayons X. Au stade actuel du raffinement, le complexe 26 est un dimère à l'état solide [49] et les plans formés par chaque groupe PtP_2 forment un angle important.

Cet arrangement dimérique qui en effet correspond à ce que l'on pouvait attendre à l'examen du modèle moléculaire, doit être sans doute la structure des complexes analogues 25 et 27. Le spectre infra-rouge en solution est inchangé par rapport à celui du solide. Un argument supplémentaire est fourni par la mesure de la masse formulaire en solution du complexe de manganèse avec le même ligand $[Mn(CO)_4CH_2C_6H_4CN]_2$: on trouve 580 ± 10 alors que la masse formulaire théorique du dimère est 555 [50].

Le spectre ^{1}H-RMN. de 25 (figure 2-7) n'est pas aussi simple que le laisse supposer la formule de structure.

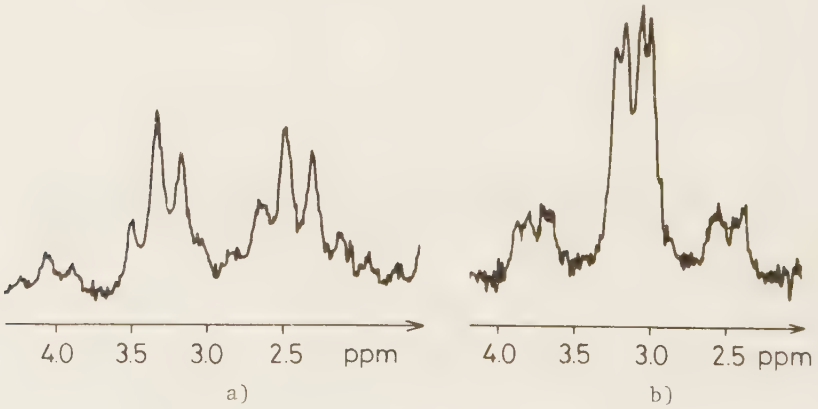


Figure 2-7 : Spectres ^{1}H-RMN. de cis-$[Pt(\underline{CH}_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ (a) dans $CDCl_3$ et $[Pt(\underline{CH}_2C_6H_4CN)(Ph_2P\text{-}CH{=}CHPPh_2)]_2(BF_4)_2$ (b) dans CD_2Cl_2

En plus des résonances des protons phényliques, on observe pour les protons méthyléniques deux multiplets non résolus d'intensités égales et centrés à 2,52 et 3,37 p.p.m. dans $CDCl_3$ (2,62 et 3,81 p.p.m. dans le dichlorométhane). Ces deux résonances coalescent si on élève la température. Ce phénomène permet de penser que ces deux signaux correspondent

chacun à un des protons du groupe méthylène lié au platine. Lorsque l'interconversion est lente entre les deux protons, un couplage $^{1}J(H_1H_2)$ s'ajoute aux couplages avec les deux phosphores du complexe, ce qui donne les deux multiplets observés. Pour tenter de simplifier cette question, nous avons enregistré le spectre de $[Pt(CH_2C_6H_4CN)(AsPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ 27. Nous espérions un comportement identique mais plus simple quant au spectre ^{1}H-RMN., vu l'absence des couplages avec le phosphore.

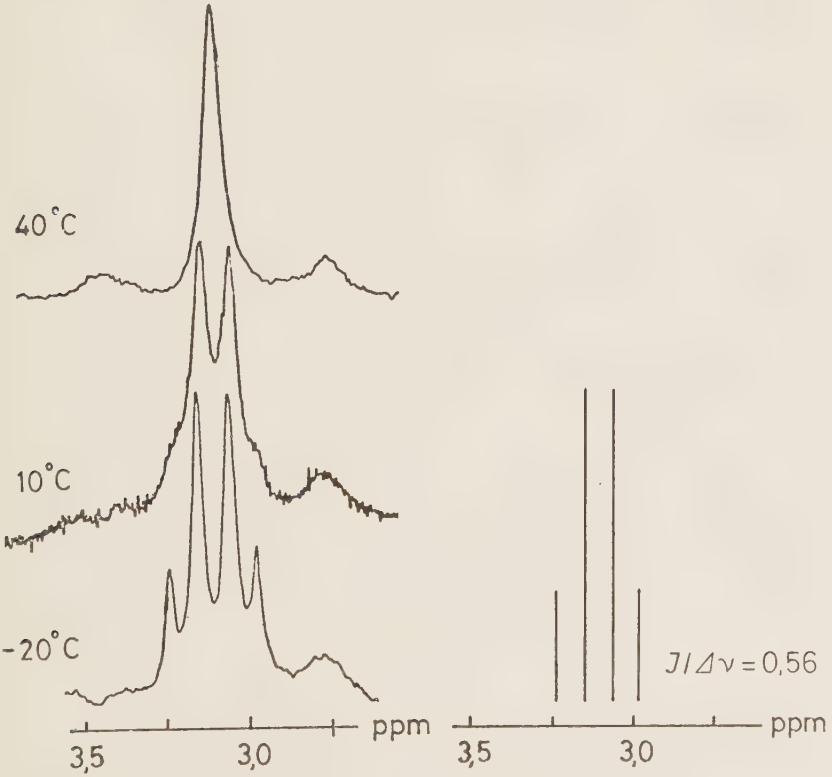


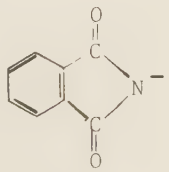
Figure 2-8 : Résonance du groupe méthylène de $[Pt(CH_2C_6H_4CN)(AsPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ dans CD_2Cl_2

On observe deux signaux d'intensités égales pour les protons méthyléniques à 3,05 et 3,51 p.p.m. dans $CDCl_3$ (3,06 et 3,36 p.p.m. dans le dichlorométhane). L'élévation de la température provoque la coalescence des deux signaux (figure 2-8). Le couplage $^1J(H_1H_2)$ vaut 10 Hz, ce qui est l'ordre de grandeur d'un couplage géminal [51]. Le spectre à basse température est du type AB avec $\Delta\nu/J = 0,56$ dans CD_2Cl_2. Le spectre de lignes calculé est en bon accord avec le spectre expérimental. Les satellites de ^{195}Pt ne correspondent pas au schéma AB de la résonance principale, et sont mal résolus.

La coalescence est vraisemblablement due à un mécanisme intramoléculaire ; les spectres IR. en solution au-dessus de la température de coalescence ne montrent pas de changement par rapport au spectre du solide, en particulier pas de variation de $\nu(CN)$ (le groupe CN reste coordiné). Il en va de même des spectres ^{31}P-RMN. (les couplages Pt-P sont maintenus). La non-équivalence des protons CH_2 à basse température est probablement due à l'encombrement stérique très important des triphénylphosphines qui empêchent le groupe phényle voisin du méthylène d'avoir une position symétrique par rapport à lui. Cette explication est raisonnable, car cette asymétrie n'est pas observée dans le cas du complexe 26 où le chélate $Ph_2PCH=CHPPh_2$ est d'un encombrement plus faible que deux triphénylphosphines ou triphénylarsines. A basse température dans CD_2Cl_2, la différence de fréquence des protons méthyléniques de cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(AsPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ vaut 18 Hz. Le temps de résidence et l'enthalpie d'activation sont donnés par $1/\tau = k = 2,2\ \Delta\nu^o_{AB}$ [51] et $\Delta G^\dagger = RT\ln(k_BT/hk)$. A 300 K (coalescence), $k = 40\ s^{-1}$ et $\Delta G^\dagger = 15$ kcal.mole^{-1}. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle observée pour des rotations génées telles que le cyclohexane [51].

2.2.3. Les réactions de métathèse

L'addition d'un équivalent de Cl^- ou Br^- à une mole de complexe cationique cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ 25, donne quantitativement l'isomère cis-$PtX(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ si l'on prend soin de précipiter le complexe avant qu'il isomérise (cf. 2.1.4). De même, le nitrile coordiné du complexe cationique 25 peut être substitué par de nombreux ligands. Nous reportons ici la sustitution par l'azide N_3^-, l'anion phtalimide†, l'ammoniac et la triphénylphosphine (tableaux 2-3 et 2-4, complexes 31, 30, 28 et 29 respectivement). Nous n'avons pas observé d'isomérisation semblable à celle des complexes halogénés. Les deux premiers ligands azotés donnent les complexes neutres 30 et 31 facilement identifiables, le premier par l'absorption infra-rouge $\nu(N_3)$ et le second par l'absorption $\nu(CO)$. La géométrie cis et déduite des spectres ^1H et ^{31}P-RMN. Le complexe avec l'ammoniac 28 a quatre bandes dans la région $\nu(NH)$ au lieu de deux bandes dues aux élongations N-H symétrique et antisymétrique. Ces fréquences sont comparables à celles des complexes $PtCl_2(MeNH_2)(P^nPr_3)$ (3347, 3325, 3285, 3245, 3140 cm^{-1}) et $PtCl_2(EtNH_2)(PEt_3)$ (3336, 3300, 3271, 3230, 3130 cm^{-1}) [53]. Les bandes supplémentaires ont été attribuées à des interactions intermoléculaires[52]. Le déplacement chimique de l'ammoniac coordiné est étonnament faible : δ = 2,33 p.p.m.; une valeur analogue (1,9 p.p.m.) a été observée récemment dans le cas de $Cr(CO)_5$-NH_3 [85].

† 

L'addition de triphénylphosphine au dérivé cationique 25 donne le complexe "tris" $[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_3]BF_4$ 29. On peut observer dans le spectre RMN. du proton (figure 2-9) les six lignes attendues pour le groupe méthylène couplant avec trois phosphores (cf. paragraphe 2.2.1). L'intensité de ces lignes est 1/1/2/2/1/1, ce qui signifie que le couplage $^3J(P_{trans}PtCH)$ est plus petit que $^3J(P_{cis}PtCH)$. Les valeurs respectives des couplages cis et trans seront discutées plus loin (3.1.3).

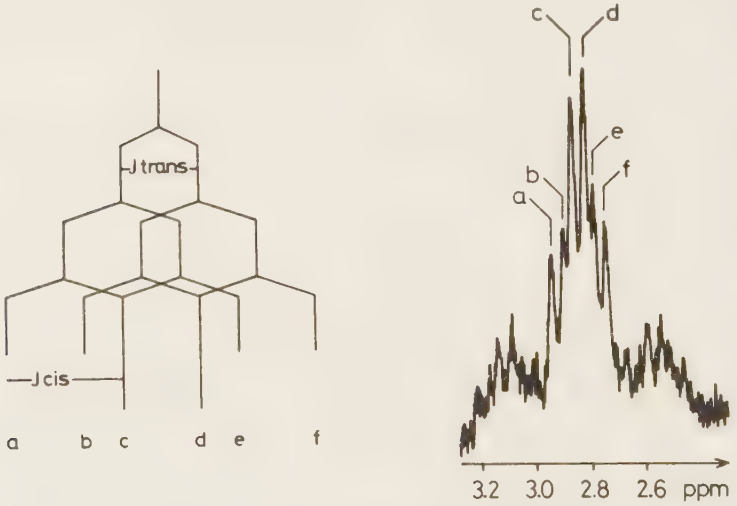


Figure 2-9 : Spectre ^1H-RMN. de $[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_3]BF_4$ ($CDCl_3$)

Le spectre ^{31}P-RMN. (figure 2-10) correspond à un système AX_2 avec un doublet (a) pour les deux phosphores équivalents et avec un triplet (b) pour le phosphore trans à CH_2; en plus des satellites dus au couplage avec ^{195}Pt, on observe deux doublets (c) et (d) correspondants au complexe 25 et une résonance ayant le même déplacement chimique que la triphénylphosphine libre.

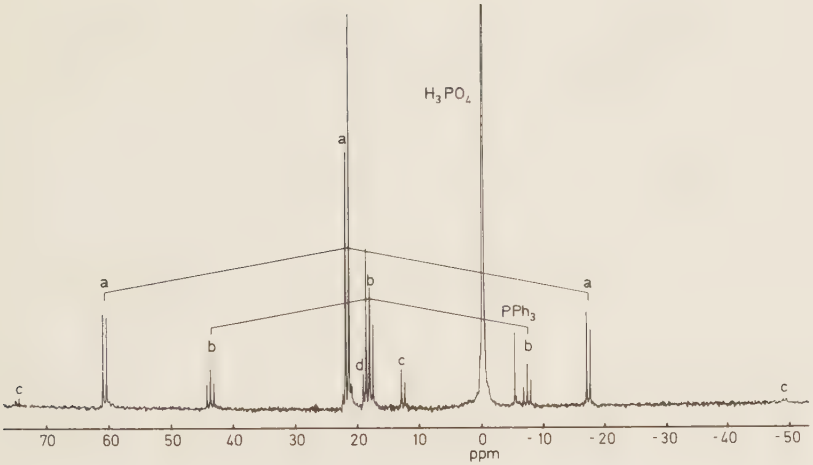
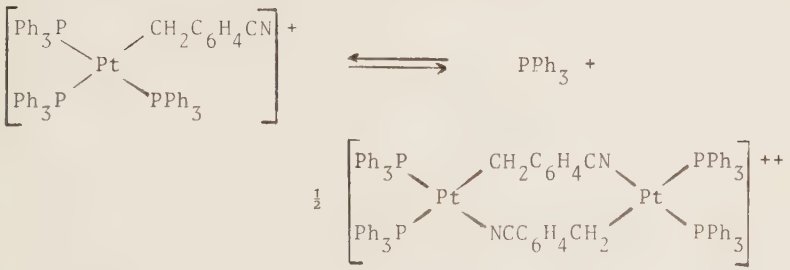
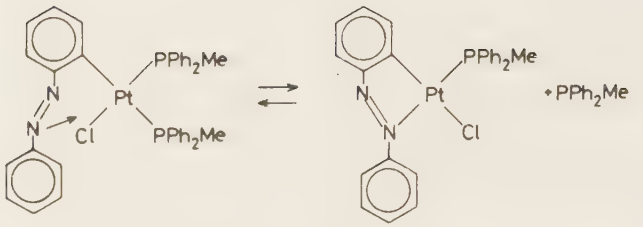


Figure 2-10 : Spectre ^{31}P-RMN. de $[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_3]BF_4$ dans CD_2Cl_2; (a) et (b) : complexe 29; (c) et (d) : complexe 25

En solution, il existe donc un équilibre :



L'échange de phosphine est lent à l'échelle de la RMN. et l'équilibre est fortement déplacé vers la gauche. Ce même phénomène n'a pas été observé avec le complexe de cyanométhyle 22. Un autre équilibre dû à une substitution intramoléculaire a déjà été reporté [64] :



L'équilibre dans ce cas a pu être déplacé quantitativement vers la droite par oxydation de la phosphine libérée.

Comme dans le cas du cyanométhyle, le complexe tris 29 mis en solution avec un équivalent de chlorure donne immédiatement l'isomère cis-$PtCl(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$.

2.2.4 Les réactions d'insertion de CO dans la liaison σ Pt-C

L'insertion de monoxide de carbone dans une liaison platine-carbone d'un complexe $PtXRL_2$ est en général réversible [16] [54]. Ces réactions peuvent servir de modèle pour des procédés catalytiques. Les aryles réagissent moins rapidement que les alkyles et les réactions sont moins faciles avec L = PPh_3 qu'avec PEt_3. Le mécanisme proposé pour ces réactions est la formation d'un intermédiaire pentacoordiné, suivi d'un transfert du groupe CO dans la liaison Pt-C [1]. Nous avons pu synthétiser les dérivés carbonylés des complexes trans-$PtBr(CH_2CH_2CN)(PPh_3)_2$ 32 et trans-$PtBr(CH_2CH_2CH_2CN)(PPh_3)_2$ 33 (schéma 2-2). Les fréquences d'absorption du groupe CO en IR. valent 1655 et 1646 cm^{-1} respectivement (à titre de comparaison, on a 1629 cm^{-1} pour trans-$PtCl(COCH_3)(PEt_3)_2$ [54]).

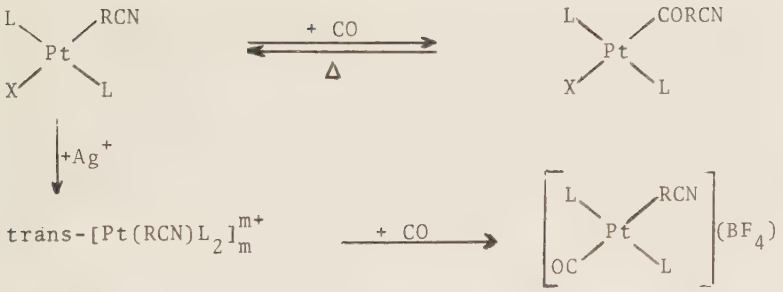


Schéma 2-2

On n'observe pas de substitution de L ou X par CO (pas de ν (CO) correspondant à une liaison Pt-CO) (figure 2-11, a). La première étape de l'insertion est probablement la formation de $[Pt(RCN)(CO)L_2]^+$; nous avons pu caractériser le complexe trans-$[Pt(C_3H_6CN)(CO)(PPh_3)_2]BF_4$ (figure 2-11, b) ν(CO) 2100, ν(CN) 2240 cm^{-1}. Ce complexe n'est cependant pas stable en solution et est en équilibre avec trans-$[Pt-(C_3H_6CN)(PPh_3)_2]^{m+}_m$ (ν(CN) 2282 cm^{-1}).

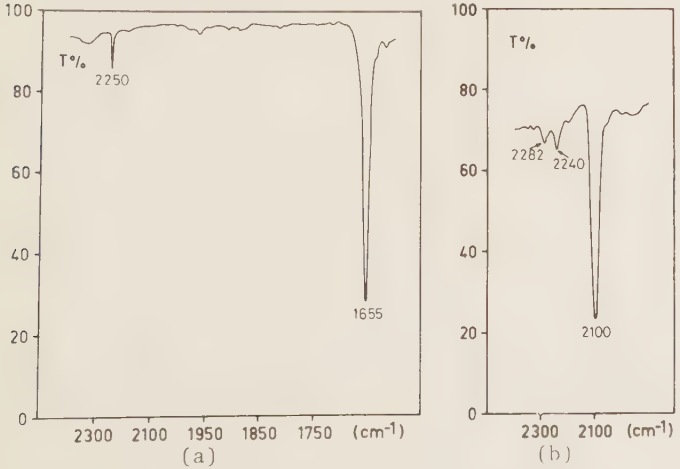


Figure 2-11 : Spectre I.R. de $Pt(COC_2H_4CN)(PPh_3)_2$ (a) et de trans-$[Pt(C_3H_6CN)(CO)(PPh_3)_2]BF_4$ (b)

La stéréochimie est établie à l'aide des spectres IR., Raman et ^{31}P-RMN. (tableau 2-3 et 2-4). Le spectre ^{1}H-RMN. du complexe 32 n'est pas résolu (A_2B_2), mais pour 33 par contre, le spectre de type $A_2M_2X_2$ est résolu. Alors que les CH_2 voisins du CO et du groupe CN donnent chacun un triplet, le CH_2 central est un quintuplet. Aucun couplage avec le platine n'est visible dans l'un et l'autre cas.

De même nous avons obtenu les composés d'insertion de CO (34, 35) dans les complexes trans-$PtX(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ (X = Cl, Br). Cette réaction est réversible car en chauffant 34 et 35 à l'état solide pendant une heure à 165°, on obtient quantitativement le complexe de départ.

Ils ont la géométrie trans. En ^{1}H-RMN., le méthylène voisin du CO donne un singulet (la constante de couplage ^{3}J(PtCCH) est inférieure à 3 Hz, largeur mesurée au quart inférieur de la résonance). Si l'on traite le composé d'insertion avec un équivalent de tétrafluoroborate d'argent, le produit obtenu n'est pas le dérivé cationique avec le groupe carbonyle inséré, mais le complexe 25 cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$.

2.3. Réactions d'addition sur le groupe CN d'un cyanoalkyle

CLARK et MANZER [28] ont réussi en 1971 l'addition d'un alcool au groupe CN du pentafluorobenzonitrile et de ses dérivés coordinés au platine. Dans le courant de notre thèse, BENNETT [33] a réalisé l'hydrolyse de l'acétonitrile en présence d'un hydroxocomplexe de Pt(II). Nous avons constaté la grande réactivité du groupe CN des composés dimériques du type $[Pt(CH_2\text{-}C_6H_4CN)L_2]_2(BF_4)_2$. En particulier, nous avons synthétisé une série de complexes Pt(II)-imine par addition à CN de nucléophiles tels que ROH, RSH, R_1R_2NH et H_2O. Leurs propriétés principales sont reportées dans les tableaux 2-5 et 2-6 et quelques réactions de l'o-cyanobenzyle sont résumées dans le schéma 2-3.

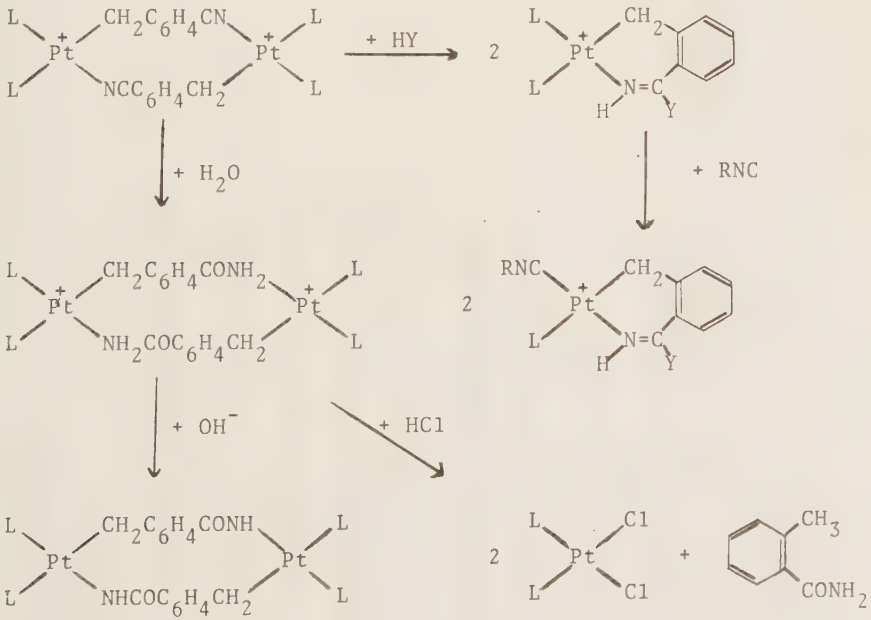


Schéma 2-3.

Tableau 2-5. Spectres infra-rouge et Raman

Complexes	ν(NH) (cm^{-1})	bande à ca.550 cm^{-1}	autres fréquences (cm^{-1}) c)
36 cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)OCH_3\}(PPh_3)_2]BF_4$	3338	IR 550 s	1232 ν(COC) as 1621 ν(C=N)
37 cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)OEt\}(PPh_3)_2]BF_4$	3355	IR 549 s R 545 w	1232 ν(COC) as 1620 ν(C=N)
38 cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)O^iPr\}(PPh_3)_2]BF_4$	3358	IR 549 s R 545 w	1232 ν(COC) as 1620 ν(C=N)
39 cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)OBz\}(PPh_3)_2]BF_4$	3325	IR 546 s	1235 ν(COC) as 1615 ν(C=N)
40 $[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)OCH_3\}(Ph_2PCH{=}CHPPh_2)]BF_4$	3305		1233 ν(COC) as 1606 ν(C=N)
41 $[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)OCH_3\}(CNAr)(PPh_3)]BF_4$ a)	3310		2185 ν(NC) d) 1615 ν(C=N)
42 cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)SCH_3\}(PPh_3)_2]BF_4$	3332	IR 550 s R 545 vw	1575 ν(C=N) + 1550 ν(C=C)
43 cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)SEt\}(PPh_3)_2]BF_4$	3338	IR 549 s R absent	1572 ν(C=N) + 1545 ν(C=C)
44 cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)SBz\}(PPh_3)_2]BF_4$	3320	IR 543 s	1571 ν(C=N) + 1545 ν(C=C)
45 cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)NMe_2\}(PPh_3)_2]BF_4$	3348	IR 543 s R 546 vw	1582 ν(C=N) + 1550 ν(C=C)
46 cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)NEt_2\}(PPh_3)_2]BF_4$	3350	IR 545 s R 548 vw	1540 ν(C=N) + 1575 ν(C=C)

Tableau 2-5. (suite)

Complexes	ν(NH) (cm^{-1})	bande à ca.550 cm^{-1}	autres fréquences (cm^{-1})
47 cis-[Pt{$CH_2C_6H_4C(=NH)NH(p\text{-}CH_3C_6H_4)$}$(PPh_3)_2$]$BF_4$	3330 3315	IR 548 s	1585,1541 ν(C=N) + 1612,1510 ν(C=C)
48 cis-[Pt{$CH_2C_6H_4C(=NH)NH(p\text{-}CH_3OC_6H_4)$}$(PPh_3)_2$]$BF_4$	3300	IR 546 s R 550 vw	1581,1539 ν(C=N) + 1607,1504 ν(C=C)
49 cis-[Pt{$CH_2C_6H_4C(=NH)NC_5H_{10}$}$(PPh_3)_2$]$BF_4$	3375	IR 548 s	1580 1580 ν(C=N) + 1548 1548 ν(C=C)
50 cis-[Pt{$CH_2C_6H_4C(=NH)N(CH_3)Ph$}$(PPh_3)_2$]$BF_4$	3335 3360	IR 549 s	1578 ν(C=N) + 1543 ν(C=C)
51 cis-Pt$(CH_2C_6H_4CN_4)(PPh_3)_2$		IR 548 s R 550 vw	
52 cis-[Pt$(CH_2C_6H_4CONH_2)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$	3410,3338 3250	IR 553 s R 550 vw	1650 νamideI 1530 δamideII
53 cis-[Pt$(CH_2C_6H_4CONH)(PPh_3)_2]_2$	3345	IR 548 s R absent	1585 1555 ν(NHCO)
54 [Pt$(CH_2C_6H_4CONH_2)(CNAr)_2(PPh_3)]BF_4$ a),e)	3515 3400 b)		1675 νamideI 1585 δamideII
55 cis-[Pt$(o\text{-}NCC_6H_4CH_2CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2](BF_4)_2$		IR 556 s	2280 ν(CN)

a) CNAr = 2,6-diméthylphénylisonitrile b) dans CH_2Cl_2 c) des bandes étroites à 1600 ± 5 (IR) et 1580 ± 5 cm^{-1} (IR et R) sont présentes dans tous les spectres, probablement dues à ν(C=C) des phényles; $\nu(BF_4)$ large 1055 ± 5 cm^{-1} d) 1248 $\nu(COC)_{as}$, e) 2200 ν(NC)

Tableau 2-6. Spectres de RMN.

Complexes[a]	δ(P) (ppm)	$^1J(PtP)$[b] (Hz)	$^2J(PP)$ (Hz)	$\delta(CH_2)$ (ppm)	$^2J(PtCH)$ (Hz)	$^3J(PPtCH)$ (Hz)	δ(autres protons) (ppm)
36	16,0 d 27,3 d	4010 1900	15	2,93 q	63	6 8	3,10 s OCH_3
37	16,2 d 27,2 d	4045 1910	15	2,93 q	63	6 9	3,23 q OCH_2 1,30 t CH_3
38	16,2 d 26,9 d	4060 1904	15	2,92 q	63	6 9	3,30 OCH_3[e] 1,08 d CH_3
39	16,3 d 27,3 d	4080 1928	16	2,96 q	63	6 9	4,15 s OCH_2
40	44,7 d 55,2 d	3918 1849	13	2,94 q	62	5 9	3,93 s OCH_3
41	22,7 s	1623	-	3,57 d	65	10	3,38 s OCH_3 1,98 s CH_3 Ar
42	15,5 d 26,2 d	4055 1956	15	2,80 q	63	6 8	2,70 s SCH_3
43	15,5 d 26,0 d	4060 1945	14	2,78 q	65	6 8	1,99 q SCH_2 1,13 t CH_3
44	15,6 d 26,2 d	4060 1972	15	2,77 q	63	6 9	3,24 s SCH_2
45	16,4 d 25,1 d	3974 1907	15	c)	c)	c)	2,68 s NCH_3

Tableau 2-6. (suite)

Complexes[a]	δ(P) (ppm)	$^1J(PtP)$[b] (Hz)	$^2J(PP)$ (Hz)	$\delta(CH_2)$ (ppm)	$^2J(PtCH)$ (Hz)	$^3J(PPtCH)$ (Hz)	δ(autres protons) (ppm)
46	16,5 d 23,9 d	4024 1855	15	c)	c)	c)	2,91 q $NC\underline{H}_2$ 0,88 t $C\underline{H}_3$
47	17,2 d 23,7 d	3990 1843	15	2,73 q	66	6 8	1,97 s p-$C\underline{H}_3$ 8,30 br $N\underline{H}C$
48	17,6 d 24,0 d	4010 1849	15	2,75 q	66	6 9	3,75 s p-$OC\underline{H}_3$ 8,27 br $CN\underline{H}$
49	16,2 d 25,2 d	3958 1900	15	c)	62	-	2,75 m α-$C\underline{H}_2$ 1,49 m βγ-$C\underline{H}_2$
50	16,1 d 24,6 d	4022 1889	15	2,79 q	65	6 8	2,72 s $NC\underline{H}_3$
51	17,5 d 23,1 d	3974 1891	14	2,53 q	65	7 9	-
52	12,7 d 31,1 d	4840 2032	14	2,75 q	50	4 9	-
53	19,3 d 25,5 d	3579 1805	12	2,78 t	72	8 8[d]	-
54	-	-	-	3,69 d	78	10	4,13 $N\underline{H}_2$ 1,92 $C\underline{H}_3$Ar
55	2,4 s	3713	-	2,98 s	-	-	

a) cf. tableau 2-5 b) ^1J le plus petit pour P trans à CH_2 c) pas visible d) les deux ^3J sont égaux à ± 0,5 Hz. e) septuplet

2.3.1 Les réactions avec les alcools et les thiols

Nous avons obtenu les produits d'addition au cis-[Pt(CH_2-C_6H_4CN)(PPh_3)$_2$]$_2$(BF_4)$_2$ du méthanol 36, de l'éthanol 37, l'isopropanol 38 et l'alcool benzylique 39. Ces réactions sont quantitatives et donnent des complexes platine-iminoéther jaunes, solubles dans l'acétone, THF, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ et peu soluble dans l'éther. En IR., l'identification est permise par l'apparition d'une bande ν(NH) dans la région de 3000-3500 cm^{-1} et par une bande à 1615-1620 cm^{-1} attribuée à l'élongation ν(C=N), en accord avec les valeurs reportées dans la littérature (1660-1675 selon [48] et 1600-1650 cm^{-1} selon [29]). Les complexes sont des électrolytes 1:1 (2.3.4); ils ont une géométrie cis d'après les spectres de RMN. (tableau 2-6).

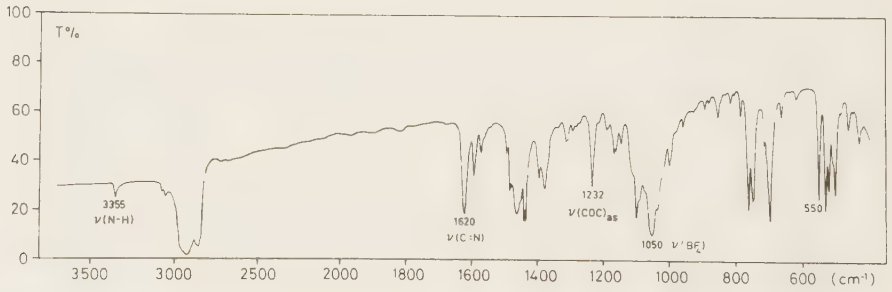


Figure 2-12 : Spectre I.R. de cis-[Pt{$CH_2C_6H_4C(=NH)OEt$}(PPh_3)$_2$]BF_4 (Nujol)

L'iminoéther est fortement coordiné au platine; nous n'avons pas pu le déplacer ni par un excès de chlorure, ni par un excès de phosphine. L'addition d'un équivalent d'isonitrile ne déplace pas non plus l'iminoéther mais substitue la phosphine trans à ce dernier. Pour ce nouveau complexe 41, la comparaison de la constante ^1J(PtP) avec celle de 36 indique que la phosphine est trans à l'alkyle.

Le groupe $OCH_2C_6H_5$ du complexe 39 n'est pas déplacé après un reflux prolongé dans le méthanol; de même, l'iminoéthyléther 36 n'est pas transformé en amidine par addition de diméthylamine. Par contre, l'hydrogène du groupe NH est très labile et peut être échangé en dissolvant le complexe dans du méthanol deutérié; l'élongation ν(N-D) est observée à 2470 cm^{-1}, en accord avec l'abaissement prévu par rapport à la fréquence de vibration ν(N-H) [55].
Nous avons enregistré les spectres électroniques dans l'ultraviolet du complexe 25 et des produits de réaction avec les alcools. Une grande différence d'absorption est observée à 343 nm. : les complexes 25 et 36 ont un coefficient d'extinction de $1{,}19.10^{-4}$ et $0{,}13.10^{-4}$ $M^{-1}cm^{-1}$. Nous avons suivi la réaction entre 25 et des alcools à cette longueur d'onde.

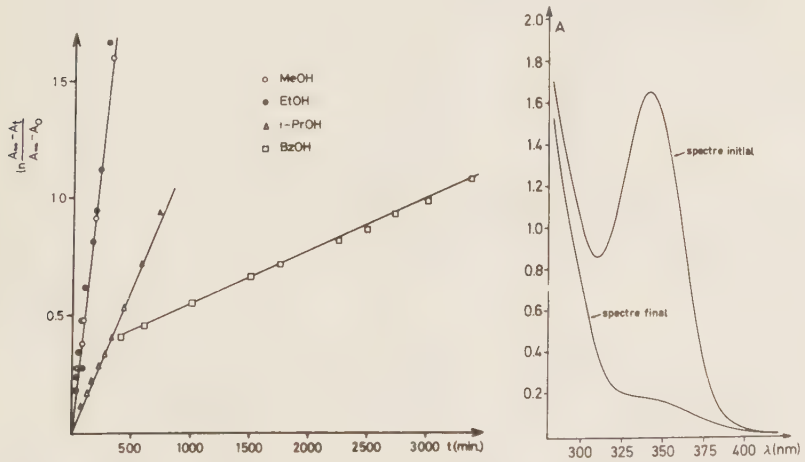
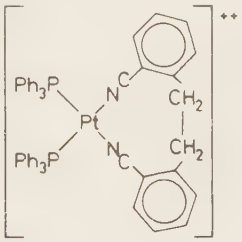


Figure 2-13 : Cinétique de la réaction $[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ + alcool (25 : $1{,}4.10^{-4}$; ROH 50 vol% dans CH_2Cl_2; 21,0 ± 0,5°)

Dans les mêmes conditions, la vitesse de l'addition diminue selon la séquence méthanol≈éthanol>isopropanol>> alcool benzylique (il semble que le mécanisme soit différent avec l'alcool benzylique) (figure 2-13). Bien que nous n'ayons

pas établi la loi cinétique, nous pouvons attribuer en grande partie à l'encombrement stérique la diminution de la vitesse observée du méthanol à l'alcool benzylique. Aucune réaction n'a lieu avec l'alcool tertiobutylique, ce qui confirme cette hypothèse.

Nous avons essayé d'étendre ces additions d'alcools à d'autres complexes contenant un groupe CN coordiné. Dans le cas des dérivés du cyanométhyle et du cyanopropyle 18, 23, 24 (tableau 2-3), nous n'avons pas pu isoler de complexes platine-iminoéther stables, contrairement au cas de l'o-cyanobenzyle. La présence d'un phényle lié au groupe CN n'est cependant pas une condition suffisante pour obtenir des iminoéthers stables. En effet, nous avons synthétisé le complexe 55 (c'est à notre connaissance le premier complexe de ce ligand reporté jusqu'ici) :



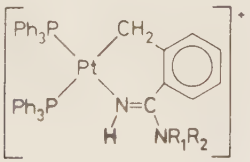
Son spectre IR. montre une absorption intense à 2280 cm^{-1} en accord avec un CN coordiné σ. Dans le méthanol, il se décompose sans donner d'addition sur le nitrile.

L'addition de thiols à la liaison CN du complexe cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ est analogue à celle d'alcools. Ils réagissent plus rapidement que les alcools sans toutefois montrer de réactions secondaires telles que la substitution sur le platine. Les caractéristiques de ces composés (42, 43, 44) sont très proches de celles des iminoéthers (tableau 2-5 et 2-6). En infra-rouge, nous observons de

nouveau une diminution de la fréquence de vibration attribuée à la liaison C≡N et l'apparition d'une élongation ν(N-H). Dans les spectres de RMN. de ces complexes, nous n'avons pas pu déterminer la position de la résonance NH. Ceci peut être dû à la largeur inhabituelle de la résonance du proton lié à l'azote et aussi au fait que cette résonance est cachée par celle des protons phényliques, si l'on se réfère aux déplacements reportés pour des complexes analogues [28].

2.3.2. La réaction avec les amines.

Nous avons réussi à préparer des complexes platine-amidine stables en partant de cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ (schéma 2-3). Il est connu que les amines forment des complexes stables avec le platine et que le caractère basique peut être responsable de réactions annexes [58]. Malgré cela, nous avons obtenu les produits désirés avec un bon rendement dans le cas d'amines primaires aromatiques (p-toluidine 47, p-anisidine 48) et d'amines secondaires (diméthylamine 45, diéthylamine 46, méthylphénylamine 50, pipéridine 49) (tableaux 2-5 et 2-6).



Avec la diéthylamine et la pipéridine, les produits de substitution $Pt(RCN)(NHR_2)L_2^+$ sont formés en petite quantité. Avec la monométhylamine, cette réaction secondaire devient

importante et nous n'avons pas pu séparer le mélange de produits. NH_3 ne réagit pas avec le nitrile coordiné, le seul produit obtenu étant le complexe 28.

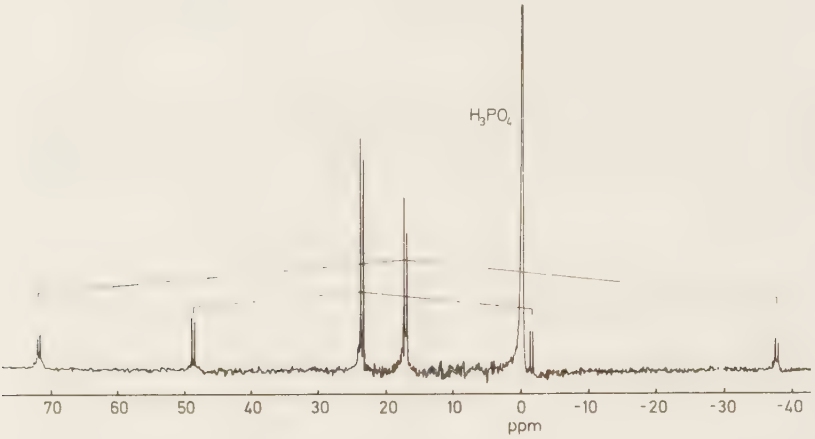
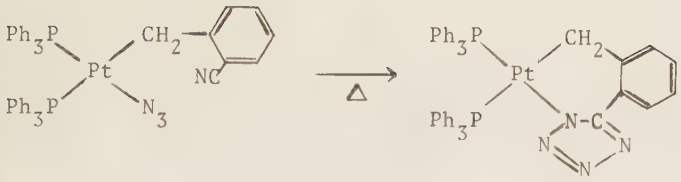


Figure 2-14 : Spectre ^{31}P-RMN. de cis-[Pt{$CH_2C_6H_4C(=NH)N(CH_3)$-Ph}$(PPh_3)_2$]BF_4 dans $CDCl_3$

Le spectre de ^{31}P-RMN. indique une géométrie cis (figure 2-14). Dans quelques cas (complexes 45, 46, 49), la RMN. ne permet pas de voir les protons du groupe CH_2 lié au platine, cachés par les larges résonances des amines. L'intégration des résonances respectives permet de vérifier la bonne composition du produit. En infra-rouge, l'élongation ν(C≡N) a disparu au profit de deux ou plusieurs bandes dans la région de 1500-1600 cm^{-1} qui sont attribuées à l'élongation ν(C=N).

Nous avons également réussi à synthétiser un complexe platine-tétrazole par une addition intramoléculaire d'azide au nitrile:



Des réactions de cyclisation analogues ont été reportées avec des nitriles de palladium et des isonitriles de platine [56][57].

2.3.3. La formation d'amides et dérivés.

L'hydrolyse des nitriles coordinés à des métaux de transition est une réaction qui a été étudiée dans de nombreux cas. Les seules expériences avec le platine ont été reportées par BENNETT [32] qui a mis en évidence l'effet catalytique de certains complexes sur la formation d'amides; les caractéristiques physico-chimiques de ces complexes n'ont toutefois pas été reportées. Nous avons obtenu le complexe cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CONH_2)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ 52 par hydrolyse du cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ dans un mélange acétone/eau en présence de HBF_4. Ce complexe blanc est parfaitement stable à l'air et en solution.

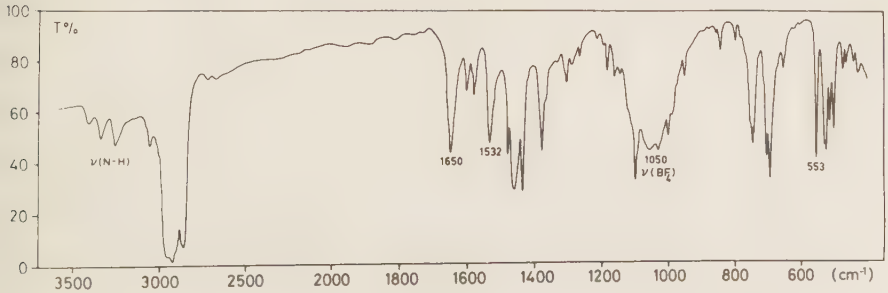


Figure 2-15 : Spectre I.R. de cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CONH_2)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ (Nujol)

Nous voyons l'absorption large de BF_4^- à 1050 cm^{-1}, la bande intense à 552 cm^{-1} (géométrie cis) et les deux bandes caractéristiques de l'amide. Dans la région des ν(NH) nous observons trois bandes au lieu des deux absorptions attendues. Sans vouloir expliquer ce phénomène, nous pouvons relever qu'il n'est pas rare et que dans le complexe $CuCl_2${HN=C(OMe)py} par exemple, deux vibrations ν(NH) sont observées [30 a]. En remplaçant dans la synthèse H_2O par D_2O, on obtient un produit partiellement deutérié. Les élongations ν(ND) apparaissent à 2565, 2480 et 2390 cm^{-1}. Les rapports de fréquence ν(ND)/ν(NH) valent respectivement 0,753, 0,743 et 0,734, ce qui est proche de $\nu_{as}(OD)/\nu_{as}(OH)$ = 0,743 [55].

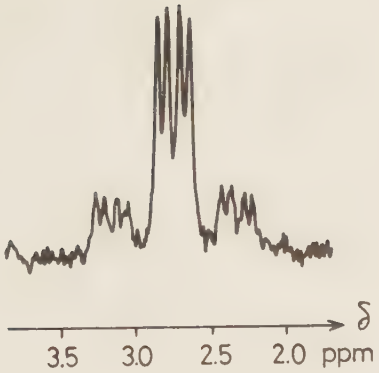
Les spectres ^1H et ^{31}P-RMN. indiquent une géométrie cis (figure 2-16); la constante ^1J(PtP) du phosphore trans à l'amide est la plus grande que nous ayons observée, ce qui reflète la très faible influence trans de NH_2 lié au platine.

L'amide n'est pas déplacé en ajoutant au complexe dans le dichlorométhane un équivalent de Et_4NCl. Par contre, l'acide chlorhydrique réagit rapidement selon :

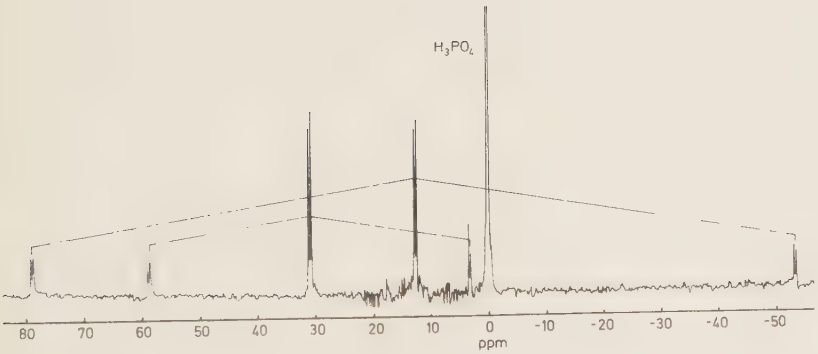
$$cis\text{-}[Pt(CH_2C_6H_4CONH_2)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2 \quad + \quad 4\ HCl \longrightarrow$$

$$2\ PtCl_2(PPh_3)_2 \quad + \quad 4\ HBF_4 \quad + \quad 2\ o\text{-}CH_3C_6H_4CONH_2$$

L'ortho-toluamide libérée n'a pas été isolée en quantité stoechiométrique, probablement à cause de la réaction d'hydrolyse de l'amide en présence de HBF_4; elle a été caractérisée par comparaison spectroscopique avec un échantillon préparé séparément [52]. Le groupe amide coordiné peut être facilement déplacé par le 2,6-diméthylphénylisonitrile; de plus, ce dernier labilise une phosphine en trans et l'on obtient finalement le complexe trans[$Pt(CH_2C_6H_4CONH_2)(PPh_3)(ArNC)_2$] BF_4 54. Nous observons en IR. les deux bandes caractéristiques



(a)



(b)

Figure 2-16 : Spectre ^{1}H-RMN. (a) et ^{31}P-RMN. (b) de cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CONH_2)(PPh_3)_2]_2$ dans $CDCl_3$

de l'amide, les deux élongations $\nu(NH_2)$ et l'élongation $\nu(NC)$ de l'isonitrile à 2200 cm^{-1}. Le spectre ^1H-RMN. montre un doublet caractéristique pour le groupe méthylène ne couplant qu'avec une seule phosphine, ainsi qu'une résonance large à 4,13 p.p.m. due aux protons NH_2.

Le complexe platine-amide ayant été caractérisé, nous avons essayé d'obtenir l'imide correspondant en ajoutant KOH dans du méthanol au complexe 52. On obtient quantitativement cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CONH)(PPh_3)_2]_2$ 53 (schéma 2-3). Une seule élongation $\nu(NH)$ est visible en infra-rouge; la résonance du groupe CH_2 en RMN du proton apparaît de manière surprenante comme un triplet 1/2/1. En fait, le spectre de RMN du phosphore montre que la géométrie du complexe est effectivement cis (figure 17) et le triplet observé n'est dû qu'à une coïncidence des constantes de couplage cis et trans $^3J(PPtCH)$. Aucun changement du spectre n'est observé lorsqu'on ajoute en solution un équivalent de Cl^- à 53. Le même complexe est obtenu par hydrolyse basique du cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$.

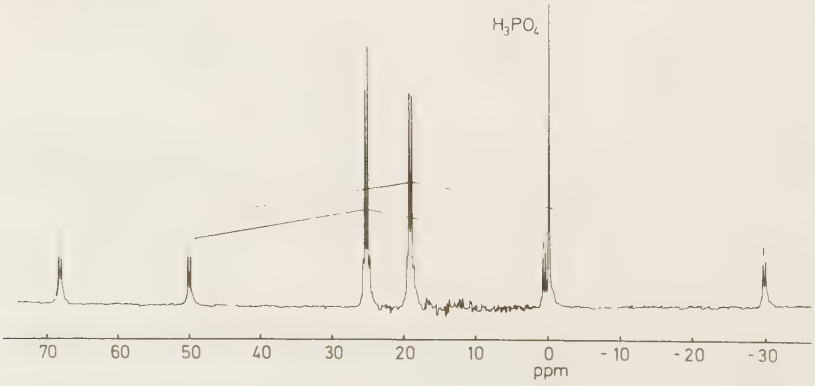


Figure 2-17 : Spectre ^{31}P-RMN. de cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CONH)(PPh_3)_2]_2$ dans $CDCl_3$

2.3.4. Mesures conductimétriques

Le complexe cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ 25 est un dimère à l'état solide (voir 2.2.2). La structure en solution de ce genre de complexes ioniques peut être en principe établie par des mesures conductimétriques. La conductibilité molaire d'une substance est définie par $\Lambda = \kappa/\sqrt{c}$ où κ est la conductibilité et c la concentration. Pour des électrolytes forts dilués, la variation de Λ en fonction de la concentration est linéaire et peut être exprimée par la loi de KOHLRAUSCH $\Lambda = \Lambda^o - B\sqrt{c}$, Λ^o étant la conductibilité à dilution infinie et B une constante dépendant de la nature de l'électrolyte. Des déviations de la linéarité peuvent être observées dans le cas d'électrolytes peu dissociés, de paires d'ions en solution et dans le domaine des concentrations élevées [86]. Les valeurs de Λ pour un sel donné dépendent de la nature des ions en solution et en particulier du rayon de l'ion solvaté, de sa charge, de la viscosité du solvant et de la température.

$$\Lambda_i^o = \frac{z_i^2}{\eta \cdot r_i} a$$

z : charge de l'ion i; r_i : rayon ionique de i; η : viscosité du solvant; a : constante

La comparaison des conductibilités doit donc se faire sur des sels dont les ions ont des rayons ioniques comparables. Cependant la comparaison des valeurs Λ^o des complexes du type $[ML_n]_z[X]_{yz}$ ne permet pas de distinguer différentes valeurs de z. Cette question est précisément celle que nous voudrions éclaircir pour les complexes reportés ici. FELTHAM et HAYTER ont proposé une méthode pour résoudre ce problème [55]. Ils ont observé des variations de B avec le changement de l'électrolyte et reportent les valeurs suivantes, dans le nitrométhane :

	électrolyte	B
$[Bu^n_4N]Br$	1 : 1	183
$[Ru\ Cl_3(PEt_2Ph)_6]Cl$	1 : 1	151
$[Pd_2(PEt_3)_2(o\text{-phenan})](BPh_4)_2$	2 : 1	392
$[Ni(o\text{-phenan})_3](ClO_4)_2$	2 : 1	465

Nous avons pour notre part obtenu les valeurs suivantes, mesurées dans le nitrométhane à 22 ± 1° (des mesures dans CH_2Cl_2 n'ont pas permis d'observer une variation linéaire de Λ en fonction de la concentration) :

complexes	B	Λ°
22 $[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_3]BF_4$	180	83
36 $[Pt(CH_2C_6H_4C(=NH)OMe)(PPh_3)_2]BF_4$	150	85
52 $[Pt(CH_2C_6H_4CONH_2)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$	350	86
25 $[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$	100	78

La valeur de B du complexe 22 peut servir de référence pour un électrolyte 1:1 et elle est en accord avec les données reportées par FELTHAM. Le complexe 36 est également un électrolyte 1:1; il doit être formulé comme un monomère. Nous avons vérifié que le spectre IR. en solution dans le nitrométhane est identique à celui du solide. Pour le complexe 52 par contre, nous devons conclure à une structure dimérique car il semble se comporter en électrolyte 2:1. Nous avons parallèlement mesuré dans le dichlorométhane la masse moléculaire du complexe neutre non chargé $[Pt(CH_2C_6H_4CONH)(PPh_3)_2]_2$ 53 qui est un dérivé de 52 : on trouve 1710, ce qui correspond bien à une structure dimérique (PM théorique 1706).

Il semble donc que les produits de réaction dérivés du cyanobenzyle sont des monomères, exceptés les produits d'hydrolyse. La valeur de B pour le complexe 25 est proche de celle d'un électrolyte 1:1. Cependant nous observons une réaction du

complexe avec le solvant, qui entraîne la disparition de la bande IR. à 2265 cm^{-1} (CN coordiné), l'apparition d'une bande à 2220 cm^{-1} (CN libre) et d'une bande supplémentaire à 2150 cm^{-1}. Ceci doit correspondre à une solvolyse par le nitrométhane [47].

Nous pensons que le complexe 25 est dimérique à l'état solide comme en solution dans un solvant peu coordinant tel que CH_2Cl_2 pour les raisons suivantes :

a) la structure à l'état solide du complexe 27 est dimérique;
b) les spectres vibrationnels à l'état solide et en solution dans CH_2Cl_2 sont identiques;
c) il est impossible de former un monomère avec le groupe CN coordiné σ à l'aide d'un modèle moléculaire Dreiding;
d) le complexe de manganèse avec le même ligand cyanobenzyle $[Mn(CH_2C_6H_4CN)(CO)_4]_2$ est un dimère [50].

Mesure par osmométrie :

Le poids moléculaire de trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$ a été mesuré dans CH_2Cl_2. P.M. trouvé : 781 (théorique 795,2).

3. D I S C U S S I O N

3.1. Les résultats spectroscopiques

3.1.1. La constante de couplage $^{1}J(^{195}Pt-^{31}P)$

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de ^{31}P permet d'observer les signaux des ligands phosphorés coordinés au métal et leur multiplicité. Pour les complexes de platine, plusieurs mesures ont été publiées qui ont permis d'obtenir de nombreuses informations [59]. Deux revues récentes présentent en grande partie les résultats obtenus jusqu'ici [60][40].

Le paramètre le plus étudié est le couplage $^{1}J(PtP)$ à cause de sa relation directe avec les propriétés de la liaison de coordination. Se basant sur une équation de POPLE et SANTRY décrivant la contribution des interactions de contact à la constante de couplage de deux atomes directement liés, PIDCOCK, RICHARDS et VENANZI [4] ont obtenu l'expression approximative suivante pour $^{1}J(PtP)$:

$$^{1}J(PtP) = \frac{(64\ ^{2})}{9}\beta^{2}(\Delta E)^{-1}\alpha_{Pt}^{2}\alpha_{P}^{2}\left|\psi_{Pt}(0)\right|^{2}\left|\psi_{P}(0)\right|^{2}$$

β : magnéton de Bohr
ΔE: énergie moyenne d'excitation
α_i^2: % de caractère s de l'orbitale hybride utilisée par l'atome i dans la liaison
$\left|\psi_i(0)\right|^2$: densité des orbitales de valence s sur l'atome i (6s pour Pt, 3s pour P)

Cette équation dérivée pour une liaison covalente ne fait intervenir que les orbitales de type σ et dans cette optique une liaison π n'influence le couplage qu'en modifiant la liaison σ ; la constante de couplage diminue parallèlement à la diminution de la covalence de la liaison Pt-P. Dans la discussion des différents termes de cette expression, on a montré que la variation de la constante de couplage pour des complexes semblables, mais avec différentes phosphines, sont dues essentiellement aux variations de $\alpha_P^2 \left|\psi_P(0)\right|^2$ [4]. En effet, le rapport J(phosphite)/J(phosphine) est presque indépendant de l'accepteur; il vaut 1,62 pour cis-$PtCl_2L_2$ et 1,53 pour L-BH_3 [87]. De même, pour différents complexes ayant la même phosphine, cette variation est due essentiellement à celle du terme α_{Pt}^2[4] : ALLEN et PIDCOCK ont mesuré, pour cis-$PtCl(CH_3)(PEt_3)_2$ par exemple, deux ^1J(PtP) de 4179 et 1719 Hz. Comme les deux phosphores doivent partager un terme $\left|\psi_{Pt(6s)}(0)\right|^2$ commun, ce résultat montre que les deux liaisons Pt-P doivent différer largement par la contribution de α_{Pt}^2. La grandeur de ^1J(PtP) reflète la force de la liaison Pt-P et, en variant la nature du ligand en position trans, on peut déduire une échelle d'influence trans à partir de la mesure de la constante de couplage.

L'*influence* trans d'un ligand dans un complexe métallique a été définie en 1966 par PIDCOCK et al. comme la mesure dans laquelle un ligand affaiblit la liaison en trans à l'état fondamental de ce complexe. L'influence trans a été évaluée par différentes méthodes et la série d'influence trans NMR. concorde assez bien avec les séries déduites à l'aide de techniques différentes. Une revue récente compare ces différents résultats et confirme l'idée que l'influence trans se transmet par un effet inductif σ et que l'effet π est négligeable [73]. GRIM et al. ont défendu l'avis contraire [66].

\ ce jour, la série d'influence trans NMR. est la suivante [62] :

$Ph > Me \gg PEt_3 \sim PBu_3 > PMe_2Ph > PPh_3 > P(OPh)_3 \sim CN > AsEt_3 > NO_2 > EtNH_2 > Et_2NH > Py \sim N_3 > Cl \sim Br \sim I$

Il a été montré que l'effet de la charge nette du complexe est mineure et des complexes de charges différentes ont été comparés. L'influence cis est plus faible que l'influence trans et une séquence en a été établie [62] :

$P(OPh)_3 > P(OMe)_3 > PPh_3 > PPhMe_2 > PBu_3 \sim PEt_3$

et pour des ligands ioniques :

$CN \sim I > NCS \sim Br > NCO \sim Cl > N_3 > NO_2 > NO_3$

cet effet n'a pas été expliqué, ni mis en relation avec une autre grandeur.

Influence trans :

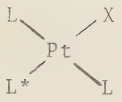
Voyant ce qui précède, nous pouvons discuter quelques constantes de couplage $^1J(PtP)$ mesurées dans ce travail. Choisissons des complexes de géométrie cis avec la triphénylphosphine reportés dans les tableaux 2-2, 2-4 et 2-6 (cf. schéma 3-1). A l'aide de ce schéma nous pouvons établir la série d'influence trans suivante :

$-\underline{C}_3H_6CN > -\underline{C}H_2C_6H_4CN > -\underline{C}H_2CN > PPh_3 > -\underline{N}HCOC_6H_4- >$ phtalimide >

tétrazole $> HN{=}C(NMe_2)C_6H_4- > HN{=}C(OMe)C_6H_4- > HN{=}C(SMe)C_6H_4- >$

$N_3 > NH_3 > Br > Cl > \underline{N}CC_6H_4CH_2- > H_2\underline{N}COC_6H_4-$

Schéma 3.1.

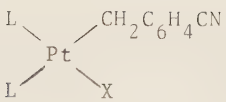


(L = PPh_3)

X	$^1J(PtP^*)Hz$	
$\underline{C}H_2CN$	2210	22
$\underline{C}H_2C_6H_4CN$	1865	29

X	$^1J(PtP)Hz$	
$\underline{C}H_2CN$	2695	22
$\underline{C}H_2C_6H_4CN$	2850	29

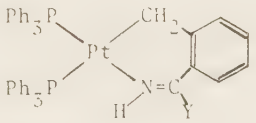
Remarques : l'atome coordiné est souligné;
N_4C- *: tétrazole;*
$N(CO)_2Ph$ *: phtalimide.*



X	$^1J(PtP)Hz$	
$\underline{P}Ph_3$	2850	29
$\underline{N}HCOPh$-	3579	53
$\underline{N}(CO)_2Ph$-	3708	30
$\underline{N}_4CPh$-	3974	51
$H\underline{N}=C(NMe_2)Ph$-	3974	45
$H\underline{N}=C(OMe)Ph$-	4010	36
$H\underline{N}=C(SMe)Ph$-	4055	42
$\underline{N}_3$	4062	31
$\underline{N}H_3$	4148	28
Br	4350	17
Cl	4360	13
$\underline{N}CC_6H_4CH_2$-	4450	25
$H_2\underline{N}COPh$-	4840	52

L'ordre général R > P > halogénures déjà établi par d'autres auteurs est respecté. Le cyanopropyle est positionné à l'aide des complexes 8 et 14. Comme le groupe CN est en position γ, la liaison Pt-C est semblable à celle d'un méthyle; l'influence trans du cyanométhyle est inférieure à cause du caractère électronégatif du substituant CN, ce qui diminue la force de la liaison Pt-C. La position des ligands imines a été établie et leurs influences trans sont supérieures à celle du chlorure. La séquence imide (-NHCO) > imine (-NH=C) > azide > amine > nitrile > amide est parallèle à la diminution de la densité électronique sur l'azote. Et en effet, l'affaiblissement de la liaison σ Pt-N renforce d'autant la liaison Pt-P en position trans.

Il est intéressant de comparer les valeurs des constantes de couplage de la série de complexes obtenus par addition de nucléophiles sur la liaisom CN de cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$:



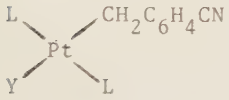
Y = NMe_2, OMe, SMe.

La constante de couplage $^1J(PtP)$ du phosphore en trans de l'azote augmente selon la séquence NMe_2 < SMe < OMe. Ceci peut s'expliquer par la diminution de la densité électronique sur l'azote coordiné. En effet, l'effet inductif $+I_s$ de Y diminue parallèlement de NMe_2 à OMe. De même, on a la séquence attendue NMe_2(3974 Hz) < NMePh(4022 Hz), car l'amidine est moins basique dans le deuxième cas. Cependant, on ne distingue pas de relation entre l'effet inductif de Y et les valeurs de $^1J(PtP)$ pour les iminoéthers, où seul varie la nature de l'alkyle fixé à l'oxygène.

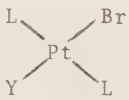
Les grandes variations de $^1J(PtP)$, observées par exemple entre P-Pt-NHCO et P-Pt-NH_2CO correspondent logiquement à ce que l'on sait des forces de liaison : ici, l'anion imide coordine beaucoup plus fortement que l'amide au platine. Toutefois, des variations imprévisibles peuvent être observées dans des chélates, surtout dans le cas où le système π d'un groupe phényle peut transmettre les effets électroniques. CHATT a expliqué le comportement surprenant du complexe $Pt_2X_2(Ph_2PO)_2(PMe_3)_2$, où le phosphinate est un ligand dideté, par une délocalisation du système π dans l'anneau $Pt(R_2PO)_2Pt$ [64]. En effet, alors que l'oxygène est connu pour avoir très peu d'affinité pour le platine, l'influence trans de l'oxygène dans ce complexe est à peu près égale à celle de la phosphine.

Influence cis

Nous pouvons également établir une série d'influence cis. Pour cela, nous comparons des groupes de complexes ayant trois ligands communs :

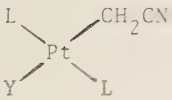


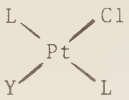
(L=PPh_3)



Y	^1J(PtP)	Hz
PPh_3	2850	29
N_3	3010	12
Br	3020	11
Cl	3080	10

Y	^1J(PtP)	Hz
$CH_2C_6H_4CN$	3020	11
C_2H_4CN	3030	5
C_3H_6CN	3140	6
$COCH_2C_6H_4CN$	3360	35
COC_3H_6CN	3390	33





Y	^1J(PtP)	Hz
CNAr	2503	21
$NCCH_3$	2690	20
PPh_3	2695	22

Y	^1J(PtP)	Hz
CH_2CN	2850	2
$CH_2C_6H_4CN$	3080	10
C_3H_6CN	3130	7
$COCH_2C_6H_4CN$	3375	34

En incluant les constantes de cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ (3684 Hz) [60] et de cis-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$ (4065 Hz), nous obtenons la série d'influence cis suivante :

CNAr > $NCCH_3$ > PPh_3 > N_3 > Br > Cl > $-CH_2CN$ > $-CH_2C_6H_4CN$ >

$-CH_2CH_2CN$ > $-CH_2CH_2CH_2CN$ > $-COCH_2C_6H_4CN$ > $-COCH_2CH_2CH_2CN$

Il n'y a pas de corrélation nette entre la série trans précédente et cette série cis. Cependant, nous notons que pour un même type de ligand, l'ordre est inversé. Par exemple, nous avons dans l'ordre d'influence trans décroissante et d'influence cis croissante :

$COR^{*} \rightarrow (CH_2)_3CN \rightarrow CH_2C_6H_4CN \rightarrow CH_2CN$

* : l'influence trans de COR est supérieure à celle de R (cf. 3.1.3)

Alors que les alkyles ont une influence trans forte et une influence cis faible, pour l'isonitrile ces deux influences sont fortes. Ce point a été noté par ALLEN et SZE [62] dans le cas de CN^-.

A la vue de ces résultats, il nous semble que le facteur important déterminant l'influence cis est la capacité acceptrice π du ligand. Cette capacité est commune aux ligands de plus grande influence cis, mais absente chez les alkyles par exemple. L'influence trans a été expliquée par l'effet inductif d'un ligand; l'influence cis pourrait décrire la capacité acceptrice π. En fin de liste nous trouvons les acyles COR où le groupe CO n'est pas un bon accepteur π (l'angle Pt-C-O n'est plus de 180^{o} comme dans la liaison Pt-monoxyde de carbone), et possède une influence trans très grande. Cette interprétation est conséquente avec les deux séries cis reportées jusqu'ici, CN^- étant en effet un très bon accepteur π et $P(OR)_3$ étant un meilleur accepteur π que PR_3 [67]. Pour PPh_3, on estime généralement que son pouvoir accepteur π n'est pas très grand [4], néanmoins cette idée a été contestée récemment [67].

Nous avons dans la série cis ci-dessus une échelle de $^{1}J(PtP)$ d'environ 900 Hz; la variation de la constante de couplage et donc plus petite que dans la série d'influence trans (environ 3000 Hz), mais nullement négligeable.

Il faut relever en outre dans cette discussion l'imprécision de la structure carrée. Récemment, des mesures de constantes de couplage avec le chélate $Ph_2PCH_2PPh_2$ ont montré une diminution importante (250 Hz) de $^1J(PtP)$ par rapport au complexe analogue avec $Ph_2PCH{=}CHPPh_2$, reflétant la distorsion due à la tension du cycle [65], alors que la structure cristalline montre que les liaisons Pt-P sont de longueurs égales dans les deux complexes. Ceci indique la limitation qui peut être apportée à la mesure de la constante de couplage $^1J(PtP)$ comme reflet de la force de liaison.

Le déplacement chimique du phosphore

Les spectres ^{31}P-RMN. de séries de complexes PtX_2L_2 (L = trialkylphosphine; X = halogène ou pseudohalogène) indiquent généralement que la phosphine coordinée a une résonance à champ plus faible que la phosphine libre. Ce fait a été vérifié avec 48 complexes reportés dans ce mémoire. MANN et ses collaborateurs pensent qu'il y a une relation linéaire entre $\delta(P)$ et la différence $\Delta\delta$ de déplacement chimique par rapport à la phosphine libre pour des complexes de type MCl_2L_2 (M = Pd et Pt) avec une série de phosphines L; cette relation n'a pas été expliquée théoriquement. Pour une phosphine donnée, l'augmentation de δ observée lorsque l'halogène varie du chlore à l'iode refléterait l'affaiblissement croissant de la liaison σ Pt-P, puisqu'il y a une diminution parallèle de la constante de couplage $^1J(PtP)$ [4].

Si nous comparons les déplacements chimiques des complexes de géométrie trans reportés au paragraphe précédent, nous constatons une bonne corrélation avec la constante de couplage $^1J(PtP)$ pour 11 complexes. En effet, aussi bien pour les complexes cationiques que pour les complexes neutres, à l'augmentation de δ correspond une augmentation de $^1J(PtP)$. Cependant les complexes 33, 34 et 35 contenant un groupe acyle font

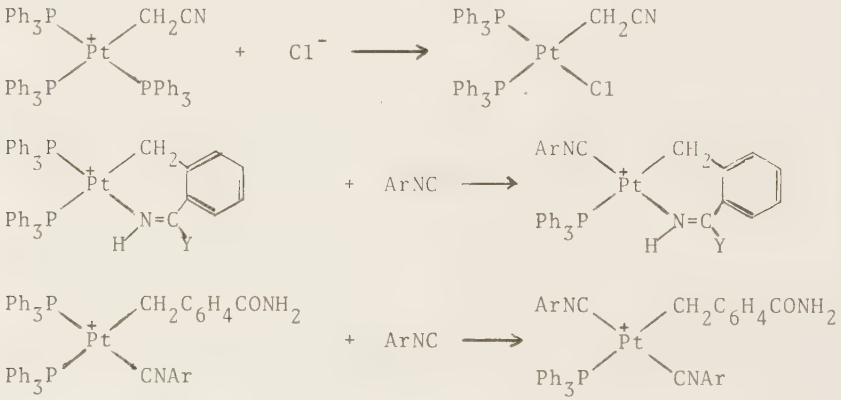
exception. Par ailleurs, il n'y a aucune corrélation entre δ et $^1J(PtP)$ pour les 24 composés cis examinés. Ceci nous montre qu'une interprétation simple du déplacement chimique n'est pas possible.

Influence trans et effet trans

La série d'influence trans ne reflète pas la labilité des ligands. Les trois décades de travaux cinétiques sur les complexes carrés du platine(II) ont permis entr'autre d'établir la séquence d'*effet* trans suivante :

$$CN^- \sim CO > PR_3 > CH_3^- \gg Br^- > Cl^- > NH_3 > OH^- > H_2O$$

Trois réactions des cyanoalkyles sont intéressantes à cet égard :



Les séquences d'effet trans correspondantes sont donc :

$$PPh_3 > -\underline{C}H_2 \quad ; \quad H\underline{N}{=}C\diagdown > -\underline{C}H_2 \quad \text{et} \quad CNAr > -\underline{C}H_2$$

Dans les trois cas, la séquence d'influence trans (basée sur la constante de couplage $^1J(PtP)$) est inversée. Il est apparu

que deux types de ligands avaient un *effet* trans élevé : ceux possédant une *influence* trans élevée et ceux pouvant former des liaison π avec le platine dans l'état de transition. La position de la phosphine et de l'isonitrile peuvent s'expliquer par leur capacité d'accepteur π, l'alkyle ne pouvant pas former de liaison π. Cependant cet argument ne nous semble pas valable pour expliquer l'effet trans étonnamment élevé d'une imine.

3.1.2. Les constantes de couplage $^2J(PtCH)$ et $^3J(PPtCH)$

Alors que l'explication des couplages indirects est théoriquement mal établie, divers auteurs ont néanmoins constaté une bonne corrélation entre l'influence trans et $^2J(PtCH)$ [67][59]. Nous pouvons à l'aide de quelques complexes du type trans-$PtX(CH_2CN)L_2$ (22, 21, 2 et 20) et trans-$PtX(CH_2C_6H_4CN)L_2$ (31, 12, 11, 10) (tableaux 2-1 et 2-4) établir les séquences d'influence trans suivantes :

$PPh_3 > CNAr > Cl > CH_3CN$ et $PPh_3 > N_3 > Br \sim Cl$

Ceci est en accord avec nos mesures du couplage $^1J(PtP)$ et avec une liste établie par CLARK et al. [67] dans le cas de trans-$PtXCH_3(PPhMe_2)_2$. Les variations relatives de $^2J(PtCH)$ sont plus petites que celles de $^1J(PtP)$ et sont donc moins bonnes comme reflet de l'influence trans. Pour les complexes du type cis-$PtX(RCN)L_2$, la constante de couplage $^2J(PtCH)$ semble diminuer lorsque $^1J(PtP)$ (de la liaison en trans de l'alkyle) augmente. Une même relation a été proposée par divers auteurs [73] qui en ontdéduit que $^2J(PtCH)$ reflète également les variations du terme α^2_{Pt}. Cependant nous constatons que pour 16 complexes bis(triphénylphosphine) de géométrie cis, seulement 12 d'entre eux respectent cette corrélation, qui ne peut donc pas être généralisée.

S'il a été établi sans ambiguïté que le couplage $^{3}J(P_{cis}PtCH)$ est positif et que le couplage trans est négatif [69] [68], les valeurs relatives de ces deux couplages ne sont pas bien connues. Dans certains travaux, des couplages trans plus grands que les couplages cis sont mesurés [69] [68]; dans d'autres le contraire est observé [46] [41]. Dans le cas des deux complexes "tris" synthétisés ici (22 et 31), nous constatons la coïncidence des deux constantes de couplage dans 22 alors que dans 31 le couplage cis est plus grand que le trans. En conclusion, la géométrie d'un complexe $PtXYL_2$ n'est pas établie sans ambiguïté par les couplages $^{3}J(PPtCH)$ alors qu'elle est clairement établie par le spectre ^{31}P-RMN.

3.1.3. Les spectres infra-rouge et Raman

Une conclusion importante que nous pouvons tirer de ces spectres est la confirmation de la géométrie d'un complexe $PtXYL_2$ par l'examen de la région de 550 cm^{-1}. Sur la comparaison de six complexes, MASTIN avait proposé que l'intensité de la bande à 550 cm^{-1} permettait de distinguer entre les complexes cis et trans (voir 2.1.2). Nous pouvons confirmer cet assignement sur l'examen de 40 complexes contenant deux triphénylphosphines, dont la géométrie était établie par la ^{31}P-RMN. De plus, il apparaît que l'examen du seul spectre IR., qui peut être généralement obtenu plus facilement qu'un Raman, est suffisant; la comparaison des spectres obtenus avec les exemples publiés ne laisse aucun doute sur l'assignement. L'influence trans d'un acyle est plus grande que celle d'un alkyle [63]; la comparaison de l'élongation ν(PtBr) des complexes trans-$PtBrYL_2$ (37, 33, 35, 5, 67) observée en Raman donne la même séquence d'influence trans : $-COR$(170-172 cm^{-1}) > $-C_3H_6CN$(182) > [illegible].

Nous observons l'augmentation de la fréquence de l'élongation ν(CN) du cyanoalkyle par coordination. Elle est plus grande pour les complexes cis que pour les composés trans, ce qui reflète des différences dans la force de liaison Pt-CN. La différence de fréquence ν(CN) libre-ν(CN) coordiné augmente avec la diminution de l'influence trans :

complexe	ligand trans	$\Delta\nu$(CN) (cm^{-1})
23	$-CH_2CH_2CH_2CN$	+ 38
25	PPh_3 [a]	+ 45
18	PPh_3 [b]	+ 62

a) $^1J(PtP)$ = 4450 Hz; b) $^1J(PtP)$ = 4000 Hz

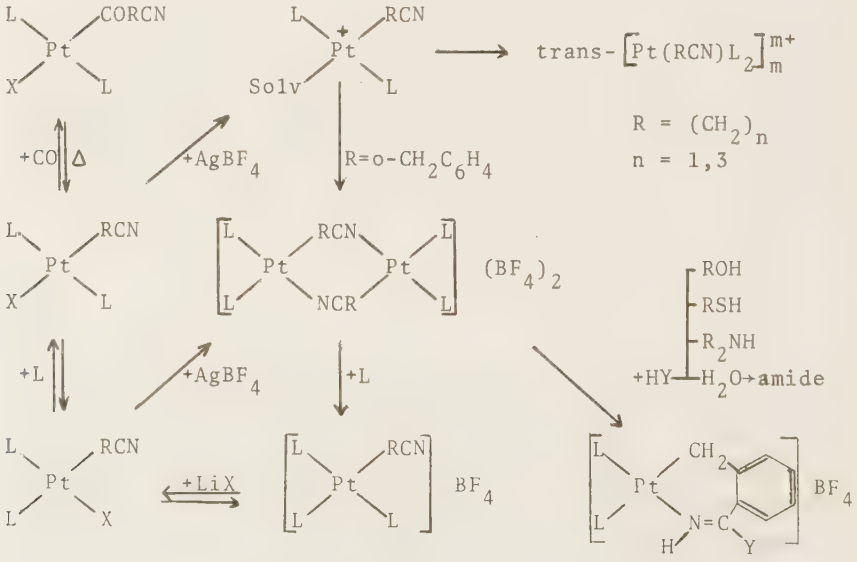
Même dans les complexes platine-cyanoalkyle dont la géométrie était favorable d'après le modèle moléculaire, nous n'avons jamais observé de coordination π du groupe CN ($\Delta\nu$(CN) négatif [28]). La spectroscopie IR. est très utile pour déceler un produit d'addition nucléophile du groupe CN, car pour les 17 nouveaux complexes platine-imine Pt-NH=C, la disparition de ν(CN) est toujours accompagnée de l'apparition de ν(NH) à 3340 ± 50 cm^{-1} et de ν(C=N) à 1580 ± 50 cm^{-1}.

3.2. Synthèse et réactivité des complexes platine-cyanoalkyle

La synthèse des complexes de platine(II) a été effectuée par addition oxydative d'un halogénure d'alkyle à un complexe de platine(0) PtL_4. Cette préparation a donné de bons rendements contrairement aux faibles valeurs fréquemment observées dans ce genre de réaction. Le chlorométhane ne réagit pas alors que le chlorocyanométhane additionne à $Pt(PPh_3)_4$. Ce fait peut être dû à la polarisation plus grande de la liaison carbone-chlore dans le deuxième cas. Il est difficile de

déterminer si le premier produit de l'addition oxydative est le cis ou le trans-$PtXRL_2$. Récemment, STOUFER et al. ont montré que l'addition d'halogène à $Pt(PPh_3)_4$ donne le complexe trans-$PtX_2(PPh_3)_2$ (X = Cl, Br, I) comme premier produit et que ce dernier isomérise rapidement, ce qui explique que ce sont les isomères cis que l'on obtient finalement [70]. Certains auteurs pensent que l'addition des halogénures d'alkyles donne des complexes trans directement [19]. Les isomères trans des complexes que nous avons synthétisés sont beaucoup plus stables que les cis, sauf pour le cyanométhyle où un mélange a été obtenu.

Un apercu de la réactivité des complexes $Pt(RCN)L_2$ est donné dans le schéma suivant :



L'insertion de CO dans la liaison σ platine-carbone est quantitative sauf pour le cyanométhyle. Dans un cas, nous avons isolé un complexe résultant de l'attaque directe du platine par CO, trans-$[Pt(RCN)(CO)L_2]^+$. Ce complexe est probablement le premier produit de l'insertion de CO dans $PtCl(RCN)L_2$.

La préparation de complexes cationiques par abstraction de l'halogène est facile; il y a rétention de la configuration sauf dans le cas de l'o-cyanobenzyle où un complexe cis (25-27) est toujours obtenu.

La substitution du ligand neutre (PPh_3) de $PtX(RCN)L_2$ par une phosphine plus basique ou une diphosphine est également quantitative.

Les réactions d'addition sur le groupe nitrile de l'o-cyanobenzyle sont particulièrement intéressantes. Des séries comparables d'additions sur un même ligand n'ont pas été reportées jusqu'ici. L'addition d'un nucléophile (HY = ROH, RSH, R_1R_2NH) au groupe CN de cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ 25 donne un complexe platine-imine (iminoéther, iminothioéther, amidine respectivement) avec un bon rendement. Avec les alcools, le temps de demi-vie de la réaction augmente avec l'encombrement du groupe alcoxy selon la séquence : MeOH ∿ EtOH > i-PrOH > BzOH ≫ t-BuOH ∿ C_6H_5OH. Nous proposons le mécanisme suivant pour cette addition nucléophile :

$$cis\text{-}[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2^{++} + 2\ HY \rightleftharpoons 2\ cis\text{-}[Pt(CH_2C_6H_4CN)(HY)(PPh_3)_2]^+ \quad \text{éq.1}$$

$$cis\text{-}[Pt(CH_2C_6H_4CN)(HY)(PPh_3)_2]^+ \longrightarrow cis\text{-}[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)Y\}(PPh_3)_2]^+ \quad \text{éq.2}$$

Quelques arguments sont en faveur de ce schéma :

-Bien que le réactant soit un composé dimérique, le produit de l'addition est un monomère. L'attaque directe du groupe CN devrait donner un dimère, la liaison Pt-N étant encore renforcée par la formation de l'imine.

- La vitesse de l'addition augmente selon la séquence MeOH < MeSH < $NHMe_2$. Comme une amine coordine au platine plus fortement qu'un alcool, l'équilibre décrit par l'éq.1 est déplacé en faveur de l'intermédiaire réactif. Dans le cas de l'ammoniac, nous avons isolé le complexe substitué cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(NH_3)(PPh_3)_2]BF_4$ (28, voir 2.3.2)

-Le cyanoalkyle dimérique 25 dissous dans un solvant coordinant est partiellement solvolysé (dans le nitrométhane, il apparaît en I.R. une élongation ν(CN) correspondant à un groupe CN libre, voir 2.3.4)

-Nous avons observé un cas où la précoordination du nucléophile et l'addition subséquente sont distinctes : l'adjonction d'azide à 25 donne le cis-$PtN_3(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ 31 stable à température ambiante; par simple chauffage, on réalise la cyclisation conduisant au tétrazole coordiné, cis-$Pt(CH_2C_6H_4CN_4)(PPh_3)_2$ (voir 2.3.2)

CLARK et MANZER [28] ont proposé un autre mécanisme dans le cas de l'attaque nucléophile de nitriles plus réactifs, NCC_6F_5 et NCC_6F_4CN : (Q = $PPhMe_2$)

$$2\ PtXCH_3Q_2 + 2\ AgBF_4 + NCC_6F_4CN \xrightarrow{ROH} \qquad \text{éq.3}$$

1) + MeOH → $[PtCH_3Q_2(NH{=}C(OCH_3)C_6F_4C(OCH_3){=}NH)PtCH_3Q_2](BF_4)_2$

2) + EtOH → $[PtCH_3Q_2(NH{=}C(OEt)C_6F_4C(OEt){=}NH)PtCH_3Q_2](BF_4)_2$ (I)

3) + PrOH → $[PtCH_3Q_2(NH{=}C(OR)C_6F_4C{\equiv}N)PtCH_3Q_2](BF_4)_2$

4) + i-PrOH → $[PtCH_3Q_2(NCC_6F_4CN)PtCH_3Q_2](BF_4)_2$ (II) $\xrightarrow{MeOH}$ pas de réaction

Selon ces auteurs, le mécanisme de la réaction procéderait par la formation initiale d'une liaison π Pt-(N≡C), suivie de l'attaque directe de l'alcool sur le groupe CN. La possibilité de réaction d'un ou de deux nitriles dépendrait de l'encombrement stérique de ROH. On peut cependant discuter les arguments présentés :

-Le complexe cationique préformé (II) ne réagit pas avec le méthanol; CLARK en conclut que le nitrile coordiné σ ne réagit pas. Il apparait cependant que les conditions décrites par l'équation 3 sont différentes car l'abstraction de X se fait dans le méthanol avant l'adjonction du dinitrile; donc l'espèce réactive est $[CH_3PtQ_2(MeOH)]^+$ (ou éventuellement $CH_3PtQ_2(OMe) + H^+$, ce qui correspondrait à une catalyse acide) et le mécanisme de solvolyse peut expliquer la réaction.

-La caractérisation d'un complexe π (composé I de l'éq.3) n'est pas suffisante au vu du spectre ^{1}H-RMN. D'autre part, si la coordination π est nécessaire pour obtenir une addition, le composé I devrait réagir à plus forte raison avec une deuxième molécule d'alcool.

Nous n'avons malheureusement pas réussi à isoler des complexes platine-iminoéther stables avec les autres cyanoalkyles (cyanométhyle, -éthyle et -propyle). De même la réaction sur le dinitrile $[Pt(o\text{-}NCC_6H_4CH_2CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2](BF_4)_2$ n'a pas permis d'observer d'addition sur le groupe CN. Plusieurs facteurs nous semblent importants pour pouvoir isoler le produit d'une addition nucléophile sur un nitrile coordiné :

1) la coordination σ (ou éventuellement π) du nitrile; le complexe doit avoir un site de coordination vacant ou un ligand facilement substituable tel que RCN.

2) la présence d'un groupe activant lié à CN, par exemple un phényle ou un perfluoroalkyle.

3) une charge positive formelle sur le complexe initial.

4) la formation d'un chélate qui peut, pour o-cyanobenzyle par exemple, stabiliser le produit final.

Ces réactions d'addition peuvent être intéressantes du point de vue de la synthèse organique, car les conditions de réactions habituelles sont parfois difficiles et de faible rendement [20]. Cependant, le problème subsiste de trouver des conditions catalytiques.

Nous avons également réussi à obtenir l'hydrolyse du nitrile dans le cas de cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$. ROS [50] a utilisé le complexe platine-amide formé, cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CONH_2)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ 52 comme catalyseur de l'hydrolyse du benzonitrile. Le choix de ce complexe se justifiant par le fait que le ligand $-CONH_2$ est facilement substituable dans l'eau et qu'une faible quantité d'hydroxocomplexe de platine(II) peut se former *in situ* et agir comme catalyseur. D'après les premiers essais, le rendement catalytique est faible (env. 5 cycles). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'eau réagit avec le complexe 52 pour former l'imide dérivé 53 plus fortement fixé au platine et qui bloque le quatrième site de coordination.

Le meilleur catalyseur de l'hydrolyse des nitriles reporté jusqu'ici est le complexe trans-$Rh(OH)(CO)(PPh_3)_2$ [32]. Dans le courant de notre thèse, BENNETT [32] a obtenu une hydrolyse catalytique de plusieurs nitriles en présence du

complexe $Pt(OH)(C_6H_9)(diphos)$. Ce composé est transformé en $Pt(C_6H_9)(NHCOR)(diphos)$ lors de la réaction. L'auteur pense que la présence d'une liaison Pt-OH est un facteur essentiel pour cette hydrolyse catalytique.

A priori nos résultats n'offrent pas une voie concurrente au procédé de synthèse organique; en effet, l'hydrolyse du toluonitrile catalysée par H_2O_2 a un bon rendement. Cependant, la coordination au platine peut permettre l'insertion de petites molécules telles que CO dans la liaison platine-carbone, modifiant ainsi l'autre extrémité du cyanoalkyle. C'est dans cette perspective de double fonctionnalisation d'un alkyle que cette réaction peut être envisagée de manière intéressante.

3.3. Les réactions d'isomérisation cis-trans.

Nous avons observé quelques réactions d'isomérisation cis-trans en solution (2.1) :

L'équilibre cis $\rightleftharpoons$ *trans-*$PtCl(CH_2CN)(PPh_2Me)_2$

L'isomérisation est catalysée par la phosphine libre et la réaction cis→trans est endothermique. La valeur de la variation d'entropie ΔS est positive. Ce fait est généralement expliqué par la diminution de la solvatation du complexe en solution en passant du cis au trans (moins polaire).

L'équilibre cis $\rightleftharpoons$ *trans-*$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$

L'abaissement de la température déplace l'équilibre en faveur de la forme cis, donc le processus cis→trans est également endothermique. La loi cinétique de l'isomérisation est du premier ordre en complexe et en phosphine. La réaction

procède par le même mécanisme associatif qui a été proposé pour les complexes de type $PtCl_2L_2$ [13]. Nous avons isolé le complexe $[Pt(CH_2CN)(PPh_3)_3]BF_4$ 22. Il est possible que le chlorure correspondant soit un intermédiaire de la réaction d'isomérisation.

L'équilibre cis⇌trans-$PtCl(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$

L'isomérisation spontanée de l'isomère cis-$PtCl(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ dans CD_2Cl_2 est beaucoup plus inattendue. La vitesse ne dépend pas de la concentration de phosphine et diminue fortement en présence de chlorure. La réaction ne procède donc pas par le mécanisme associatif habituel.

Cette isomérisation peut être comparée à celle de cis-$PtCl(o\text{-tolyle})(PEt_3)_2$ étudiée par FARAONE [12]. Le mécanisme proposé pour cette isomérisation non catalytique est un équilibre de dissociation de l'isomère cis qui donne une espèce tricoordinée "cis", en équilibre d'interconversion avec une espèce tricoordinée "trans"; cette dernière donne finalement le complexe trans par recombinaison avec le Cl^- libéré initialement. La voie dissociative impliquée dans ce mécanisme, quoique inhabituelle dans les complexes de platine(II), a été en fait observée dans le cas de réactions de substitution de complexes stériquement encombrés, en particulier cis-$PtCl(o\text{-tolyle})(PEt_3)_2$ [79]. Ce mécanisme est en accord avec le ralentissement de l'isomérisation par addition de chlorure à la solution du complexe cis.

Il reste encore à déterminer exactement la loi cinétique, les constantes de vitesse cis⇌trans et de les comparer à la constante de la réaction de substitution de Cl^- par $^{35}Cl^-$ dans 13. Il est possible qu'un mécanisme analogue puisse expliquer l'isomérisation de l'o-cyanobenzyle dont le groupe CN tend à bloquer la position axiale du platine (ce qui n'est bien sûr pas le cas du cyanométhyle).

4. RESUME

Une étude de la synthèse et de la réactivité des complexes platine(II)-cyanoalkyle a été entreprise dans ce travail. Nous avons préparé des complexes $PtX(RCN)L_2$ par addition oxydative d'halogénures de cyanoalkyles XRCN à PtL_4 (L = PPh_3, PPh_2Me, $AsPh_3$). Les complexes ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire du proton et du phosphore-31, et par spectroscopies infra-rouge et Raman.

Un équilibre d'isomérisation cis-trans s'établit dans une solution de $PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$. Le processus cis → trans est endothermique et est catalysé par la phosphine libre L; pour cis-$PtCl(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ par contre, la vitesse de l'isomérisation ne dépend pas de la concentration de phosphine. Le mécanisme associatif de double déplacement, proposé pour cis-$PtCl_2L_2$, n'est donc pas général.

Les alkyles $PtX(RCN)L_2$ sont stables à l'air. Les réactions de métathèse du ligand L par une phosphine plus basique ou une diphosphine sont quantitatives. L'insertion de CO dans la liaison σ Pt-C a lieu pour RCN = $-C_2H_4CN$, $-C_3H_6CN$ et o-$CH_2C_6H_4CN$.

Des nouveaux composés cationiques où le groupe CN occupe le quatrième site de coordination ont été obtenus par abstraction de l'halogénure X avec un sel d'argent. L'addition de nucléophiles (ROH, RSH, RR'NH, H_2O) au groupe CN de cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ a donné une série de 15 nouveaux complexes platine-iminoéther, -iminothioéther, -amidine, -amide et -imide. Aucune série comparable n'avait été reportée jusqu'ici dans la chimie du platine. Le mécanisme

proposé est une solvolyse rapide du composé cationique par le nucléophile suivie par l'attaque intramoléculaire du groupe CN. L'intérêt de ces réactions pour la synthèse organique est envisagé.

L'étude spectroscopique de 50 complexes a permis d'établir des séquences d'influence cis et trans des ligands à l'aide des constantes de couplage $^{1}J(^{195}Pt-^{31}P)$.

Ce travail, achevé en mai 1975, a été partiellement publié :

R. Ros, J. Renaud et R. Roulet, J. Organometal. Chem. 77, C4-C6 (1974) "Preparation and reactivity of cyanoalkyl complexes of platinum(II)".

R. Ros, J. Renaud et R. Roulet, Helv. Chim. Acta 58, 133-139 (1975) "Cyanoalkyl complexes of platinum(II). I. Preparation and spectroscopic properties".

R. Ros, J. Renaud et R. Roulet, J. Organometal. Chem. 87, 379-387 (1975) "Cyanoalkyl complexes of platinum(II). II. Uncharged and cationic o-cyanobenzyl complexes".

5. PARTIE EXPERIMENTALE

5.1. Purifications et synthèses

5.1.1. Solvants et produits

Les solvants de qualité puriss. ont été utilisés sans autre purification. Pour les réactions d'addition oxydative, on a utilisé du benzène Merck (max. 0,01 % H_2O) ou du tétrahydrofuranne séché sur $LiAlH_4$ selon [74]. Le deutériochloroforme (Ciba-Geigy, 99,8 %) et CD_2Cl_2 (CEA, 99,3 %) ont été utilisés sans autre purification pour les mesures de RMN. Les produits suivants ont été employés tels quels :

	provenance	qualité	pureté
$ClCH_2CN$	Fluka	purum	99 %
$BrCH_2CH_2CN$	Fluka	purum	99 %
$BrCH_2CH_2CH_2CN$	Fluka	stab.avec Na_2CO_3	
o-$BrCH_2C_6H_4CN$	Aldrich		98 %
o-$CH_3C_6H_4CN$	Fluka	purum	98 %
PPh_3	Fluka		
PPh_2Cl, $PPhCl_2$	Fluka	pract.	95 %
$Ph_2PCH{=}CHPPh_2$	Aldrich		
$AsPh_3$	Fluka	purum	
$AgBF_4$	Fluka	purum	
NaN_3	Fluka	purum	99 %
2,6-$(CH_3)_2C_6H_3NC$	Fluka purum	purum	
phtalimide de K	Fluka	purum	98 %
MeSH	Fluka		98 %
EtSH	Fluka	purum	

$C_6H_5CH_2SH$	Fluka	purum	
$NHMe_2$	Fluka	purum	97 %
$NHEt_2$	Fluka	purum	
p-toluidine	Fluka	puriss.	99 %
p-anisidine	Fluka	purum	
pipéridine	Fluka	puriss.	99 %
$NH(CH_3)C_6H_5$	Fluka	puriss.	99 %

L'alcool benzylique a été purifié par distillation sous une basse pression d'azote à 100°. La diphénylméthylphosphine et la phényldiméthylphosphine ont été synthétisées à partir de PPh_2Cl et de $PPhCl_2$ respectivement selon [80] et distillées sous azote, le chlorure d'orthocyanobenzyle o-$ClCH_2C_6H_4CN$ selon [75] et cristallisé dans le méthanol (P.F. 52-56°), le 1,2-bis(o-cyanométhyl)éthane, o-$NCC_6H_4CH_2$-$CH_2C_6H_4CN$ selon [76] et recristallisé dans l'éthanol (P.F. 138-139°).

5.1.2. Complexes

K_2PtCl_4 : à partir de platine métallique (99,9 %) par dissolution dans l'eau régale et réduction avec l'hydrazine selon [77].

$Pt(PPh_3)_4$ et $Pt(PPh_2Me)_4$: par réduction de $PtCl_4^{2-}$ avec KOH en milieu alcoolique selon [78] et [81].

$Pt(AsPh_3)_4$: préparé par réduction de $PtCl_4^{2-}$ avec de l'hydrazine dans du n-butanol selon [17].

trans-$PtCl(CH_2CN)(PPh_2Me)_2$ 1 : ajouter 0,8 g $ClCH_2CN$ à 6 g $Pt(PPh_2Me)_4$ dans 180 ml de benzène/hexane (1/2) à 0°. Agiter pendant 30 heures à température ambiante. On obtient un mélange cis-trans 3:7. Séparer le trans par cristallisation fractionnée dans du méthanol à -25° (35 %). L'isomère cis 1' n'a pas pu être séparé.

trans et cis-$PtCl(CH_2CN)(PPh_3)_2$ 2 et 3 : ajouter 7 ml $ClCH_2CN$ à 14 g $Pt(PPh_3)_4$ dans 100 ml benzène sous azote. Après 15 heures, ajouter 200 ml d'éther et laisser encore 2 heures. Dissoudre le produit brut dans CH_2Cl_2, filtrer le Pt métallique et concentrer le filtrat à 50-60 ml. Après une nuit à -25°, on obtient 3,8 g cis. Après concentration des eaux-mères, ajouter 100 ml MeOH pour précipiter le trans (4,5 g). Rendement total : 93 %.

$PtCl(CH_2CN)(Ph_2PCH=CHPPh_2)$ 4 et $PtBr(C_3H_6CN)(Ph_2PCH=CHPPh_2)$ 8 : ajouter $Ph_2PCH=CHPPh_2$ (1/1) à 2 et 6 respectivement dans du benzène. Agiter pendant deux heures à température ambiante, laver à l'éther (90 %).

trans-$PtBr(C_2H_4CN)(PPh_3)_2$ 5 : agiter 3 ml de $Br(CH_2)_2CN$ et 5 g $Pt(PPh_3)_4$ dans 120 ml de benzène pendant 5 heures à température ambiante. Ajouter 200 ml d'éther et agiter 15 heures. Recristalliser dans CH_2Cl_2/éther (75 %).

trans-$PtBr(C_3H_6CN)(PPh_3)_2$ 6 : 3,6 ml $Br(CH_2)_3CN$ + 12 g $Pt(PPh_3)_4$ dans 90 ml THF pendant 20 heures à 40°. Recristalliser dans CH_2Cl_2/MeOH (85 %).

trans-$PtCl(C_3H_6CN)(PPh_3)_2$ 7 : ajouter un excès de LiCl à 23 dans l'acétone; précipiter quantitativement par du méthanol.

trans-$PtBr(C_3H_6CN)(PPhMe_2)_2$ 9 : ajouter 1 ml $PPhMe_2$ à une suspension de 6 (1,5 g) dans 25 ml d'éther et agiter pendant 12 heures. Laver à l'éther et recristalliser le produit brut dans $CHCl_3$/éther à -25° (80 %).

trans-$PtCl(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ 10 : ajouter 7 g o-$ClCH_2C_6H_4CN$ à 20 g $Pt(PPh_3)_4$ dans 120 ml benzène. Agiter pendant 18 heures à 50°; compléter la précipitation en ajoutant 300 ml d'éther et agitant encore deux heures. Recristalliser avec CH_2Cl_2/éther ou THF/MeOH (80 %).

trans-$PtBr(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ 11 : même préparation avec 13 g $Pt(PPh_3)_4$ et 2 g o-$BrCH_2C_6H_4CN$ dans le benzène 3 h à tempéra-

ture ambiante. Le produit brut est recristallisé dans CH_2Cl_2/MeOH (20 %). Les autres produits de la réaction sont cis-$PtBr_2(PPh_3)_2$ et $[PPh_3CH_2C_6H_4CN]Br$ [PF 232-234°; δ(CH_2) 5,63 p.p.m. d, ^2J(PCH) 15 Hz, δ(H arom) 7,6 p.p.m. m, ν(CN) 2227 cm^{-1}] (mêmes caractéristiques que le sel de phosphonium préparé séparément).

trans-$PtN_3(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ 12 : agiter 0,5 g de 10 et 0,5 g de NaN_3 dans 40 ml MeOH pendant une heure à 60°. Compléter la précipitation en ajoutant 10 ml d'eau (80 %).

cis-$PtCl(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ 13 : ajouter à une suspension de 25 (0,7 g) dans 5 ml CH_2Cl_2 et 10 ml d'acétone 0,12 ml HCl 25 %. Après 2 minutes, précipiter avec éther/hexane, laver à l'éther (80 %).

$PtCl(CH_2C_6H_4CN)(Ph_2PCH{=}CHPPh_2)$ 14 : comme 4, en partant de 10.

trans-$PtCl(CH_2CN)(AsPh_3)_2$ 15 : agiter 6 g $Pt(AsPh_3)_4$ et 5 ml $ClCH_2CN$ dans 50 ml de benzène pendant 12 heures à 40°. Evaporer à sec et recristalliser dans CH_2Cl_2/Et_2O puis CH_2Cl_2/MeOH à -25° (20 %).

trans-$PtCl(CH_2C_6H_4CN)(AsPh_3)_2$ 16 : ajouter à une suspension de 3,5 g o-$ClCH_2C_6H_4CN$, 8 g $Pt(AsPh_3)_4$ dans 80 ml de benzène et chauffer pendant 24 h sous azote à 75°. Evaporer à petit volume et précipiter à l'éther. Après dissolution dans CH_2Cl_2 et addition de MeOH, on laisse reposer le filtrat 5 jours à -25° (15 %).

cis-$[Pt(CH_2CN)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ 18 et $[Pt(CH_2CN)(Ph_2PCH{=}CHPPh_2)]_2(BF_4)_2$ 19 : ajouter un équivalent de $AgBF_4$ à une solution de 3, respectivement 4 dans 30 ml CH_2Cl_2. Après 15 minutes, concentrer à 5 ml et précipiter à l'éther. Recristalliser dans CH_2Cl_2/benzène (95 %).

trans-$[Pt(CH_2CN)(NCCH_3)(PPh_3)_2]BPh_4$ 20 et trans-$[Pt(CH_2CN)(ArNC)(PPh_3)_2]BPh_4$ 21 : ajouter 0,169 g $[Ag(CH_3CN)_2]PF_6$ sous

azote à une solution de 2 (0,4 g) dans 20 ml de CH_2Cl_2 et filtrer AgCl après 10 minutes. Ajouter au filtrat 0,172 g $NaBPh_4$ suivi par 2 ml CH_3CN ou 2 ml 2,6-diméthylphényl-isonitrile (ArNC). Après 1 heure évaporer le filtrat et précipiter avec MeOH le complexe 20 (85 %) ou 21 (75 %).

$[Pt(CH_2CN)(PPh_3)_3]BF_4$ 22 : ajouter un équivalent de PPh_3 dans MeOH à une solution de 18 dans 20 ml CH_2Cl_2. Après évaporation à petit volume, précipiter à l'éther et recristalliser dans CH_2Cl_2/benzène (85 %).

trans$[Pt(C_3H_6CN)(PPh_3)_2]_n(BF_4)_n$ 23 : ajouter 0,39 g $AgBF_4$ à une suspension de 6 (1,7 g) dans 70 ml d'acétone. Evaporer le filtrat à petit volume, précipiter avec éther/n-hexane et recristalliser dans CH_2Cl_2/benzène (90 %).

$Pt(C_3H_6CN)(Ph_2PCH=CHPPh_2)$ 24 : en partant de 8 comme pour le complexe 18.

cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(L)_2]_2(BF_4)_2$ (L = PPh_3 25, L_2 = $Ph_2PCH=CHPPh_2$ 26, L = $AsPh_3$ 27) : comme pour le complexe 18, en partant respectivement de 10, 14 et 16 (90-95 %).

cis-$PtN_3(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ 28 : ajouter à un excès de NaN_3 le complexe 25 dans l'acétone, laver au méthanol (95 %).

cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(NH_3)(PPh_3)_2]BF_4$ 29 : agiter 0,4 g de 25 dans 15 ml CH_2Cl_2 sous atmosphère d'ammoniac pendant 3 heures. Evaporer à petit volume et précipiter à l'éther (75 %).

cis- $Pt(CH_2C_6H_4CN)$(phtalimide)$(PPh_3)_2$ 30 : agiter 25 ml CH_2Cl_2 contenant 0,5 g de 25 et 0,1 g de phtalimide de potassium pendant 2 heures. Evaporer le filtrat à sec, laver à l'eau puis à l'hexane (90 %).

$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_3]BF_4$ 31 : ajouter 0,22 g PPh_3 à une solution de 25 (0,69 g) dans 15 ml de CH_2Cl_2; après 2 h filtrer les microcristaux et recristalliser dans CH_2Cl_2/benzène (90 %).

trans-$PtBr(COC_2H_4CN)(PPh_3)_2$ 32 et trans-$PtBr(COC_3H_6CN)(PPh_3)_2$ 33 : introduire une solution de 5 ou 6 dans CH_2Cl_2 dans un autoclave sous CO (90 atm.) et agiter à température ambiante pendant 2 jours. Précipiter à l'éther et recristalliser dans CH_2Cl_2/benzène (95 %).

trans-$PtCl(COCH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ 34 et trans-$PtBr(COCH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2$ 35 : une solution de 10 ou 11 dans CH_2Cl_2 est maintenue pendant 3 jours sous CO à température ambiante. Précipiter à l'hexane et recristalliser dans CH_2Cl_2/benzène (95 %)

cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)OMe\}(PPh_3)_2]BF_4$ 36 et cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)OMe\}(Ph_2PCH=CHPPh_2)]BF_4$ 40 : agiter une suspension de 25 ou 26 dans MeOH à 50° pendant 5 h. Précipiter par addition d'éther/hexane (1/1) et recristalliser dans MeOH/éther (aiguilles jaunes, 80 %).

cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)OEt\}(PPh_3)_2]BF_4$ 37 et cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)O^iPr\}(PPh_3)_2]BF_4$ 38 : même préparation avec EtOH pour 37 et i-PrOH à 65° pour 38 (70 %).

cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)OBz\}(PPh_3)_2]BF_4$ 39 : chauffer 0,5 g de 25 dans 15 ml d'alcool benzylique 6 h à 65°. Ajouter 80 ml d'éther et laisser reposer à -25°. Le produit brut est agité durant 6 h dans Et_2O puis filtré (90 %).

$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)OMe\}(PPh_3)(ArNC)]BF_4$ 41 : ajouter à 0,4 g de 36 dans 15 ml de CH_2Cl_2 0,06 g de 2,6-diméthylphényl-isonitrile (ArNC). Après 3 heures, évaporer la solution et ajouter un mélange éther/pentane (1/1). Laver à l'éther (65 %).

cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)SR\}(PPh_3)_2]BF_4$ (R = Me 42, Et 43, Bz 44) un excès de MeSH, EtSH et BzSH respectivement, est ajouté à une solution de 25 dans l'acétone. Agiter pendant 2h pour 42 15 h pour 43 et 44 puis précipiter le complexe final avec un mélange éther/hexane (microcristaux jaunes, 70-95 %). La réaction n'a pas lieu avec PhSH. Avec H_2S, un complexe peu

soluble est obtenu, qui peut être cis-$[Pt(PPh_3)_2(SH)]_2(BF_4)_2$ [% C trouvé 52,60 (calc. 51,57), % H 4,08 (3,82), % S 3,99 (3,82), % P 7,74 (7,38); ν(SH) 3290 cm^{-1}, $\nu(BF_4)$ 1075 cm^{-1} (large), bande à 545 cm^{-1} intense (géométrie cis)].

cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)NMe_2\}(PPh_3)_2]BF_4$ 45 : faire barboter la diméthylamine pendant 10 minutes dans 20 ml CH_2Cl_2 contenant 1 g de 25. Laver le produit brut à l'acétone, concentrer les solutions et précipiter à l'éther (60 %).

cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)NEt_2\}(PPh_3)_2]BF_4$ 46 : agiter 0,5 g de 25 + 1 ml Et_2NH dans 10 ml CH_2Cl_2 durant 4 h. Après concentration de la solution, précipiter à l'éther (75 %).

cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)NH(pCH_3\text{-}C_6H_5)\}(PPh_3)_2]BF_4$ 47 et cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)NH(pCH_3O\text{-}C_6H_5)\}(PPh_3)_2]BF_4$ 48 : agiter le complexe 25 avec un excès de p-toluidine ou de p-anisidine pendant la nuit; évaporer à petit volume et précipiter à l'éther (80 %).

cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)NC_5H_{10}\}(PPh_3)_2]BF_4$ 49 : agiter 0,5 g de 25 et 0,6 ml de pipéridine dans 20 ml d'acétone pendant 2 h à 50°, puis 10 h à température ambiante. Concentrer la solution et précipiter à l'éther (90 %). La même réaction avec le pyrrole donne deux produits que nous n'avons pas pu séparer. Le premier semble être trans-$[Pt(CH_2C_6H_4CN)(HNC_4H_4)(PPh_3)_2]BF_4$ (δ(P) 26,1 p.p.m., ^1J(PtP) 3070 Hz; ν(CN) 2220 cm^{-1}) et le second cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)NC_4H_4\}(PPh_3)_2]BF_4$ (δ(P) 11,8 avec ^1J(PtP) 3750 Hz et δ(P) 22,6 avec ^1J(PtP) 1920 Hz (P trans à CH_2)).

cis-$[Pt\{CH_2C_6H_4C(=NH)N(CH_3)C_6H_5\}(PPh_3)_2]BF_4$ 50 : chauffer à 50° 0,5 g de 25 et 1,5 ml de N-méthylaniline dans 20 ml d'acétone durant 24 heures. Précipiter à l'éther et recristalliser dans CH_2Cl_2/pentane (80 %).

cis-$Pt(CH_2C_6H_4CN_4)(PPh_3)_2$ 51 : chauffer à reflux une solution de 28 dans l'acétone (95 %).

cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CONH_2)(PPh_3)_2]_2(BF_4)_2$ 52 : introduire 1,5 g de 25 et 0,3 g HBF_4 dans un mélange de 50 ml d'acétone et 10 ml d'eau; chauffer à 70° pendant 10 heures. Concentrer à env. 10 ml, ajouter 30 ml d'eau, filtrer, laver à l'eau, puis à l'éther. Recristalliser dans CH_2Cl_2/éther (85 %).

cis-$[Pt(CH_2C_6H_4CONH)(PPh_3)_2]_2$ 53 : ajouter 2 équivalents de KOH à une suspension de 52 dans MeOH. Agiter une heure, filtrer, laver à l'eau, puis au méthanol. Recristalliser dans CH_2Cl_2/éther (90 %).

$[Pt(CH_2C_6H_4CONH_2)(PPh_3)(ArNC)_2]BF_4$ 54 : ajouter deux équivalents de 2,6-diméthylphénylisonitrile à une solution de 52 dans CH_2Cl_2. Agiter pendant 3 heures; précipiter et laver avec l'éther (80 %).

cis-$[Pt(o\text{-}NCC_6H_4CH_2CH_2C_6H_4CN)(PPh_3)_2](BF_4)_2$ 55 : ajouter à une suspension de cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ 2 équivalents de $AgBF_4$ dans l'acétone + CH_2Cl_2 (1/3). Filtrer AgCl. L'addition d'un équivalent de dinitrile au filtrat provoque la précipitation immédiate du complexe, complétée par l'addition d'éther (90 %).

Chaque complexe a été séché plusieurs heures à une pression inférieure à 0,05 mm Hg. Il peut arriver toutefois que des traces de solvants subsistent dans le complexe. Une recristallisation lente ou une précipitation avec un solvant tel que le benzène permet de les éliminer. Le complexe 3 cristallise cependant avec une molécule de dichlorométhane.

5.2. Mesures

Les spectres ^{1}H-RMN. ont été enregistrés en mode Fourier avec un spectromètre Bruker WP-60 (60 MHz) équipé d'un système de thermostatisation BST 100. Le nombre d'accumulation des spectres est de 100 en moyenne. Les spectres correspondent à des solutions des complexes dans $CDCl_3$ ou CD_2Cl_2 lorsque la solubilité dans le premier n'est pas suffisante. Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au TMS (référence interne).

Les spectres ^{31}P-RMN. ont été enregistrés en mode Fourier avec un spectromètre Bruker HX-90 (36,43 MHz) dans les mêmes solvants que pour les spectres du proton (tubes de 10 mm de diamètre). Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport à H_3PO_4 à 85 % placé comme référence externe dans un capillaire. Les spectres $^{31}P-\{^{1}H\}$ découplés sont obtenus en irradiant l'échantillon en bande large à 90 MHz.

Les spectres IR. ont été mesurés avec un spectromètre Perkin-Elmer 577. Les échantillons étaient dispersés dans du Nujol et le film déposé entre des fenêtres de KBr (4000-500 cm^{-1}) ou sur une plaque de polyéthylène (500-200 cm^{-1}). Les fréquences sont précises à ± 5 cm^{-1} jusqu'à 2000 cm^{-1} et à ± 3 cm^{-1} depuis 2000 cm^{-1} et standardisées à 1601,4 et 1583,1 cm^{-1} avec du polystyrène.

Les spectres Raman ont été mesurés sur un spectromètre Spex Compact 1403 équipé d'une source laser Argon pour les complexes 1 à 36 et d'un laser Krypton pour les suivants. Les échantillons en poudre étaient placés dans des tubes capillaires. Les fréquences sont précises à ± 1 cm^{-1}.

Les spectres U.V. ont été mesurés avec un spectrophotomètre Beckman Acta V dans des cuves de quartz de 1cm.

Les mesures conductimétriques ont été effectuées dans le nitrométhane (R^{-1} = 5,8 $\mu\Omega^{-1}$) à l'aide d'un conductimètre Methrohm E365 équipé d'une cellule de Jones caractérisée par une constante de cuve de 0,745 cm^{-1}. Nous avons utilisé la méthode de FELTHAM et HAYTER [55] :

complexe 22 : $\sqrt{c}$ (*) : 0,0114 M (94,1 $\Omega^{-1}m^2mol^{-1}$), 0,0144(84,2), 0,0227(79,8), 0,0359(76,6), 0,0658(74,3);

complexe 25 : 0,0226(75,7), 0,0358(68,9), 0,0566(72,2), 0,0894(75,1), 0,1414(64,1);

complexe 36 : 0,0224(90,4), 0,0319(81,8), 0,0548(78,7), 0,00896(74,3), 0,1414(70,8);

complexe 52 : 0,0106(83,3), 0,0167(78,1), 0,0264(76,5), 0,0418(71,3).

5.3. Données analytiques

Les microanalyses ont été faites par DORNIS et KOLBE (Mulheim), E. THOMMEN (Institut für Organische Chemie, Basel) et l'Instituto di Chimica Organica (Padova). Le platine a été analysé par gravimétrie (calcination de l'échantillon et réduction à 200° par l'acide formique).

complexe		% C	% H	% N	% X	P.F.(°C)déc.
1	trouvé	50,10	4,26	2,16	Cl 5,33	173-175
	calc.	(50,12)	(4,21)	(2,09)	(5,28)	
2		57,74	3,96	1,79	Cl 4,64[b]	247-249
		(57,40)	(4,06)	(1,76)	(4,46)	
3[a]		53,30	3,90	1,49	Cl 11,43	247-250
		(53,22)	(3,89)	(1,59)	(12,09)	
4		50,97	4,25	2,11		244-246
		(50,27)	(3,92)	(2,09)		
5		54,79	3,98	1,57	Br 9,42[b]	212-214
		(54,87)	(4,02)	(1,64)	(9,36)	

complexe		% C	% H	% N	% X	P.F.(°C)déc.
5	trouvé	54,79	3,98	1,57	Br 9,42[b]	212-214
	calc.	(54,87)	(4,02)	(1,64)	(9,36)	
6		55,29	4,20	1,57	Br 9,12[b]	198-200
		(55,37)	(4,18)	(1,61)	(9,21)	
7		58,30	4,44	1,75	Cl 4,40	202-204
		(58,36)	(4,41)	(1,70)	(4,31)	
8		49,01	3,94	1,79	Br 10,98	177-178
		(48,73)	(3,82)	(1,89)	(10,81)	
9		38,87	4,54	2,30	Br 13,03	126-129
		(38,78)	(4,56)	(2,26)	(12,90)	
10		60,73	4,30	1,70	Cl 3,99[c]	211-213
		(60,66)	(4,16)	(1,61)	(4,07)	
11		57,42	4,22	1,34		218-220
		(57,71)	(3,96)	(1,53)		
12		60,14	4,14	6,44		163-164
		(60,20)	(4,13)	(6,38)		
13		60,60	4,20	1,58		213-215
		(60,66)	(4,16)	(1,61)		
14					Pt 26,3	240-241
					(26,25)	
15		51,80	3,64	1,54	Cl 4,16	220-222
		(51,69)	(3,65)	(1,59)	(4,01)	
16		55,16	3,70	1,48	Cl 3,96	206-208
		(55,10)	(3,78)	(1,46)	(3,70)	
18		53,97	3,84	1,69	F 8,95	252-256
		(53,92)	(3,81)	(1,65)	(8,89)	
19		46,92	3,40	2,01		> 310
		(46,82)	(3,37)	(1,95)		
20		69,54	4,78	2,46	P 5,54	142-145
		(68,63)	(4,95)	(2,50)	(5,53)	
21		69,38	5,08	2,39	P 5,08	104-105
		(70,47)	(5,08)	(2,31)	(5,12)	
22		60,73	4,30	1,28	F 8,27	220-223
		(60,66)	(4,27)	(1,26)	(8,38)	
23		54,49	4,21	1,64	F 8,70	145-150
		(54,93)	(4,15)	(1,60)	(8,69)	
24		42,34	3,11	1,84	F 9,12	190-210
		(42,57)	(3,33)	(1,66)	(8,98)	
25		57,30	3,90	1,48	F 8,29	237-239
		(57,28)	(3,93)	(1,52)	(8,24)	

complexe		% C	% H	% N	% X	P.F. (°C) déc.
26	trouvé	51,35	3,59	1,75	F 9,30	270-275
	calc.	(51,40)	(3,55)	(1,76)	(9,24)	
27		52,40	3,65	1,41		234-237
		(52,29)	(3,59)	(1,40)		
28		60,29	4,10	6,29		224-226
		(60,19)	(4,13)	(6,38)		
29		56,40	4,52	2,98	F 8,11	215-220
		(56,24)	(4,18)	(2,98)	(8,09)	
30		63,39	4,34	2,80		189-193
		(63,59)	(4,11)	(2,85)		
31		62,80	4,39	1,19	F 7,85	215-218
		(62,85)	(4,34)	(1,18)	(7,84)	
32		54,39	4,00	1,54	F 8,98	224-226
		(54,49)	(3,89)	(1,59)	(9,06)	
33		55,01	4,10	1,55	F 9,01	192-194
		(54,98)	(4,05)	(1,56)	(8,92)	
34		60,01	3,98	1,60		211-214
		(60,10)	(4,03)	(1,56)		
35					Pt 20,8	216-218
					(20,67)	
36		56,50	4,28	1,43	F 7,93	235-237
		(56,62)	(4,22)	(1,47)	(7,96)	
37		57,10	4,40	1,50	F 7,91	252-255
		(57,03)	(4,37)	(1,45)	(7,85)	
38		56,76	4,26	1,62		240-242
		(57,45)	(4,51)	(1,43)		
39		59,20	4,10	1,63	F 6,80	236-237
		(59,42)	(4,30)	(1,36)	(7,35)	
40		50,90	3,88	1,73		212-217
		(50,86)	(3,90)	(1,70)		
41		52,33	4,48	3,60		192-194
		(52,50)	(4,01)	(3,27)		
42		56,01	4,10	1,44	F 7,68	215-225
		(55,68)	(4,15)	(1,11)	(7,83)	
43		56,25	4,32	1,46		214-220
		(56,11)	(4,30)	(1,42)		
44		57,63	4,26	1,76		203-205
		(58,51)	(4,10)	(1,36)		

complexe	% C	% H	% N	% X	P.F.(°C)déc.
45	56,14 (56,22)	4,40 (4,31)	2,80 (2,85)	F 7,70 (7,73)	140-220
46	56,16 (57,90)	4,99 (4,76)	2,88 (2,81)		200-220
47	59,22 (59,47)	4,26 (4,47)	2,83 (2,72)	F 7,54 (7,38)	257-266
48	57,89 (58,57)	4,60 (4,34)	2,79 (2,68)		265-270
49	57,70 (57,79)	4,83 (4,70)	3,03 (2,78)		238-244
50	59,23 (59,47)	4,33 (4,40)	2,76 (2,76)	F 7,60 (7,38)	263-266
51	60,26 (60,19)	4,11 (4,13)	6,48 (6,38)		247-249
52	57,48 (56,18)	3,92 (4,07)	1,25 (1,49)	F 8,05 (8,08)	226-228
53	59,50 (61,97)	4,28 (4,37)	1,93 (1,64)		241-247
54	55,79 (56,18)	4,18 (4,39)	4,01 (4,47)		148-149
55	53,80 (55,47)	3,76 (3,79)	2,63 (2,49)		230-241

a) cristallisé comme adduit de CH_2Cl_2 (1/1)

b) % Pt trouvé(calc.) 2 24,3(24,5), 5 23,2(22,9), 6 22,5(22,6)

c) % P 7,06(7,11)

6. BIBLIOGRAPHIE

[1] a) U. Belluco, "Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum", Academic Press (1974)

b) F.R. Hartley, "The Chemistry of Platinum and Palladium", Applied Science Publishers Ltd, London (1973)

[2] St. Ahrland, J. Chatt et N.R. Davies, Quart. Review 12, 265 (1958)

[3] a) R.G. Pearson, J.Amer.Chem.Soc. 85, 3533 (1963)

b) R.G. Pearson, Inorg.Chem. 12, 712 (1973)

[4] A. Pidcock, R.E. Richards et L.M. Venanzi, J.Chem.Soc.A., 1707 (1966)

[5] L.M. Venanzi, Chemistry in Britain 4, 12 (1968)

[6] F. Basolo et R.G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions", J. Wiley & Sons, New-York (1967)

[7] C. Langford et H.B. Gray, "Ligand Substitution Processes", Benjamin, New-York (1965)

[8] a) R.T. Myers, Inorg.Chem. 13, 2041 (1974)

b) R.S. Drago et R.A. Kabler, Inorg.Chem. 11, 3144 (1972)

[9] L. Cattalini et M. Martelli, J.Amer.Chem.Soc. 91, 312 (1969)

[10] P. Haake et R.M. Pfeiffer, Chem.Comm., 1330 (1969)

[11] a) D.A. Redfield et J.H. Nelson, Inorg.Chem. 12, 15 (1973)

b) D.A. Redfield, L.W. Cary et J.H. Nelson, Inorg.Chem. 14, 50 (1975)

c) D.A. Redfield, J.H. Nelson, R.A. Henry, D.W. Moore et H.B. Jonassen, J.Amer.Chem.Soc. 96, 6298 (1974)

[12] G. Faraone, V. Ricevuto, R. Romeo et M. Trozzi, J.Chem.Soc.A., 1877 (1971)

[13] D.A. Redfield et J.H. Nelson, J.Amer.Chem.Soc. 96, 6219 (1974)

[14] a) J. Chatt et B.L. Shaw, J.Chem.Soc., 705 (1959)
b) J. Chatt et B.L. Shaw, J.Chem.Soc., 4020 (1959)
[15] a) S.J. Ashcroft et C.T. Mortimer, J.Chem.Soc.A., 930 (1967)
b) K.W. Egger, J.Organometal.Chem. 24, 501 (1970)
[16] R.J. Cross, Organometal.Chem.Reviews 97 (1967)
[17] L. Malatesta et C. Cariello, J.Chem.Soc., 2323 (1958)
[18] a) R. Ugo, F. Cariati et G. La Monica, Chem.Comm., 868 (1966)
b) C.D. Cook et G.S. Jauhal, Canad.J.Chem. 45, 301 (1967)
[19] a) M.F. Lappert et P.W. Lednor, Chem.Comm., 948 (1973)
b) J.A. Labinger, A.V. Kramer et J.A. Osborn, J.Amer. Chem.Soc. 95, 7908 (1973)
c) A.V. Kramer, J.A. Labinger, J.S. Bradley et J.A. Osborn, J.Amer.Chem.Soc. 96, 7145 (1974)
[20] Z. Rappoport Ed. "The Chemistry of Cyano Group", Interscience (1970)
[21] R.A. Walton, Quart.Rev. 19, 126 (1965)
[22] a) J. Reedjik, A.P. Zuur et W.L. Groeneveld, Recueil 86, 1127 (1967)
b) M.F. Amr El-Sayed et R.K. Sheline, J.Inorg.Nucl. Chem. 6, 187 (1958)
[23] R.E. Clarke et P.C. Ford, Inorg.Chem. 9, 227 (1970)
[24] A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai et T. Kuse, Chem.Comm., 208 (1969)
[25] a) M.F. Farona et K.F. Kraus, Inorg.Chem. 9, 1700 (1970)
b) J.G. Dunn et D.A. Edwards, Chem.Comm., 482 (1971)
c) M.F. Farona et K.F. Kraus, Chem.Comm., 513 (1972)
d) D.H. Payne, Zie A. Payne, R. Rohmer et H. Frye, Inorg.Chem. 12, 2540 (1973)
[26] a) W.J. Bland, R.D.W. Kemmitt, I.W. Nowell et D.R. Russel, Chem.Comm., 1065 (1968)
b) W.J. Bland, R.D.W. Kemmitt et R.D. Moore, J.Chem.Soc.A, 1292 (1973)

[27] K. Krogman et R. Mattes, Angew.Chem. 78, 1064 (1966)

[28] H.C. Clark et L.E. Manzer, Inorg.Chem. 10, 2699 (1971)

[29] G. Rouschias et G. Wilkinson, J.Chem.Soc.A, 489 (1968)

[30] a) P.F. Barnard, J.Chem.Soc.A, 2140 (1969)
b) K. Watanabe, S. Komiya et S. Suzuki, Bull.Chem. Soc.Jap. 46, 2792 (1973)
c) R. Breslow, R. Fairweather et J. Keona, J.Amer. Chem.Soc. 89, 2135 (1967)

[31] a) C.R. Clark et R.W. Hay, J.Chem.Soc.A, 2148 (1974)
b) D.A. Buckingham, A.M. Sargeson et A. Zanella, J. Amer.Chem.Soc. 94, 8246 (1972)

[32] M.A. Bennett et T.Yoshida, J.Amer.Chem.Soc. 95, 3030 (1973)

[33] M.A. Bennett, G.B. Robertson, P.O. Whimp et T. Yoshida, J.Amer.Chem.Soc. 95, 3028 (1973)

[34] a) P.M. Treichel et W.J. Knebel, Inorg.Chem. 11, 1285 (1972)
b) P.M. Treichel et W.J. Knebel, Inorg.Chem. 11, 134 (1972)

[35] P.M. Treichel et R.W. Hess, J.Amer.Chem.Soc. 92, 4731 (1970)

[36] J.D. Ruddick et B.L. Shaw, J.Chem.Soc.A, 2801 (1969)

[37] a) J.K.P. Ariyaratne et M.L.H. Green, J.Chem.Soc., 2976 (1963)
b) A.J. Deeming et B.L. Shaw, J.Chem.Soc.A, 1128 (1969)
c) F. Faraone, C. Ferrara et E. Rotondo, J.Organometal. Chem. 33, 221 (1971)
d) K. Suzuki et H. Yamamoto, J.Organometal.Chem. 54, 385 (1973)
e) K. Suzuki, H. Yamamoto et S. Karrie, J.Organometal. Chem. 73, 131 (1974)

[38] R.K. Harris, Canad.J.Chem. 42, 2275 (1964)

[39] S.H. Mastin, Inorg.Chem. 13, 1003 (1974)

[40] J.G. Verkade, Coord.Chem.Reviews 9, 1 (1972-73)

[41] R.J. Goodfellow, M.J. Hardy et B.F. Taylor, J.Chem. Soc.A, 2450 (1973)

[42] a) R.G. Pearson, W.Louw et J. Rajaram, Inorg.Chimica Acta 9, 251 (1974)

b) H.A. Tayim et N.S. Akl, J.Inorg.Nucl.Chem. 36, 1071 (1974)

[43] J. Bailar Jr. et H. Itatani, Inorg.Chem. 4, 1618 (1965)

[44] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press (1960)

[45] D.M. Roundhill, Inorg.Chem. 9, 257 (1969)

[46] H.C. Clark et J.D. Ruddick, Inorg.Chem. 9, 1227 (1970)

[47] J. Yersin, Travail de Diplôme ICMA, Université de Lausanne (1974)

[48] H.C. Clark et L.E. Manzer, Inorg.Chem. 11, 503 (1972)

[49] D. Schwarzenbach et J. Wenger, Université de Lausanne, communication personnelle

[50] R. Ros, Université de Venise, communication personnelle

[51] J.W. Emsley, J. Feeney et L.H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pergamon Press (1965)

[52] A.H. Blatt Ed., "Organic Synthesis" vol.2, 586, J. Wiley & Sons (1969)

[53] J. Chatt, L.A. Duncanson et L.M. Venanzi, J.Chem. Soc., 4461 (1955)

[54] G. Booth et J. Chatt, J.Chem.Soc.A, 634 (1966)

[55] a) J. Chatt, G.A. Gamlen et L.E. Orgel, J.Chem.Soc. 486 (1958)

b) A. Pidcock, R. Richards et L.M. Venanzi, J.Chem. Soc.A, 1970 (1968)

[56] P.M. Treichel, W.J. Knebel et R.W. Hess, J.Amer. Chem.Soc., 5424 (1971)

[57] W. Beck, W.P. Fehlmammer, H. Bock et M. Bander, Chem.Ber. 102, 3637 (1969)

[58] T. Nishiguchi et K. Fukuzumi, J.Organometal.Chem. 80, C42 (1974)

[59] F.H. Allen et A. Pidcock, J.Chem.Soc. A, 2700 (1968)

[60] J.F. Nixon et A. Pidcock, Annual Review of NMR. Spectroscopy 2, 345 (1968)

[61] G.G. Mather, A. Pidcock et G.J.N. Rapsey, J.Chem. Soc.A, 2095 (1973)

[62] F.H. Allen et S.N. Sze, J.Chem.Soc.A, 2054 (1971)

[63] S.P. Dent, C. Eaborn, A. Pidcock et B. Ratclif, J.Organometal.Chem. 46, C68 (1972)

[64] J. Chatt et B.T. Heaton, J.Chem.Soc.A, 2745 (1968)

[65] P.S. Braterman, R.J. Cross, L.Manojlovic-Muir, K.W. Muir et G.Brent Young, J.Organometal. Chem. 84, C40 (1975)

[66] S.O. Grim, R.L. Keiter et W. Mc Farlane, Inorg. Chem. 6, 1133 (1967)

[67] M.H. Chisholm, H.C. Clark et L.E. Manzer, Inorg. Chem. 11, 1269 (1972)

[68] M.A. Bennett, R. Bramley et I.B. Tomkins, J.Chem. Soc.A, 166 (1973)

[69] E.O. Greaves, R. Bruce et P.M. Maitlis, Chem.Comm., 860 (1967)

[70] Tong-Wai Lee et R.C. Stoufer, J.Amer.Chem.Soc. 97, 195 (1975)

[71] J.D. Ruddick et B.L. Shaw, J.Chem.Soc.A, 2964 (1969)

[72] L.E. Manzer, J.Chem.Soc. A, 1535 (1974)

[73] T.G. Appleton, H.C. Clark et L.E. Manzer, Coord. Chem.Reviews 10, 335 (1973)

[74] D.D. Perrin, W.L. Armarego et D.R. Perrin "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, London (1966)

[75] C. Barkenbus et J.B. Hotzcaw, J.Amer.Chem.Soc., 2189 (1925)

[76] J. Fuson, J.Amer.Chem.Soc. 48, 834 (1926)

[77] S.E. Livingstone, Syntheses in Inorg. and Metalorg. Chem. 1, 5 (1971)

[78] R. Ugo, F. Cariati et G. La Monica, Inorganic Synthesis 11, 105 (1968)

[79] G. Faraone, U. Ricevuto, R. Romeo et M. Trozzi, Inorg.Chem. 9, 1525 (1970)

[80] J. Meisenheimer et al., Liebig's Annalen der Chemie 449, 213 (1926)

[81] H.C. Clark et K. Itoh, Inorg.Chem. 10, 1707 (1971)

[82] T.G. Appleton, M.A. Bennett, J.Organometal.Chem. 55, C88 (1974)

[83] D. Dodd et M.D. Johnson, J.Organometal.Chem. 52, 1 (1973)

[84] a) R.P. Stewart et P.M. Treichel, J.Amer.Chem.Soc. 92, 2710 (1970)

b) T. Tsuda, T. Nakatsuda, T. Hirayama et T. Sagusa, Chem.Comm., 557 (1974)

c) M. Dubini et F. Montino, J.Organometal.Chem. 6, 188 (1966)

[85] D. Sellman, A. Brandl et R. Endell, J.Organometal. Chem. 90 309 (1975)

[86] J. Robbins "Ions in solution 2 : electrochemistry", Oxford Chemistry Series, Oxford (1972)